

**LEED- UND AUGERANALYSE
DES WACHSTUMS VAKUUMAUFGEDAMPFTER
EINKRISTALLINER METALLFILME**

**Strukturuntersuchungen von Einfach- und Mehrfachschichten
in den Systemen Gold-Kupfer und Palladium-Silber**

von

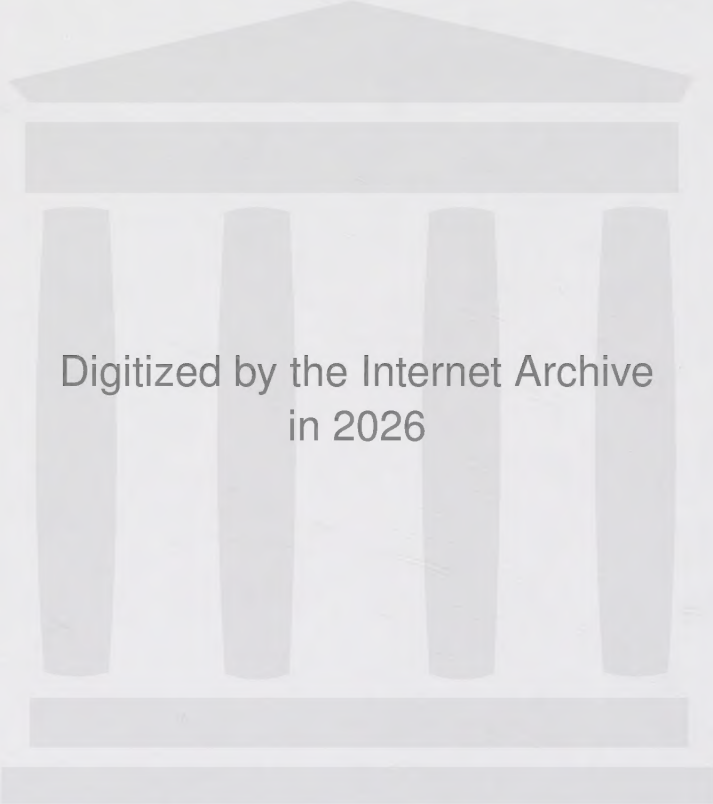
Monika Lang

aus

Forchheim

Diss. Erlangen

1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546206_0033

LEED- UND AUGERANALYSE DES WACHSTUMS VAKUUMAUFGEDAMPFTER EINKRISTALLINER METALLFILME

**Strukturuntersuchungen von Einfach- und Mehrfachschichten
in den Systemen Gold-Kupfer und Palladium-Silber**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Monika Lang

aus

Forchheim

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung:

28. Februar 1986

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. P. Wißmann

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1982 bis Dezember 1985 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. Wißmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Unterstützung und Hinweise bei der Durchführung der Versuche und für die Weitergabe seiner Erfahrungen bei der Diskussion der Ergebnisse.

Mein Dank gilt insbesondere dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für seine wohlwollende Förderung sowie für seine vielfältigen Hinweise und Anregungen.

Allen Mitarbeitern des Instituts und vor allem den Institutswerkstätten danke ich für die stets hilfsbereite und tatkräftige Unterstützung.

Besonders danke ich Frau I. Regn für ihre Geduld bei der Ausführung der Arbeiten im Photolabor.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung	7
2. Epitaxie	9
2.1. Keimbildungstheorie und Wachstumsmechanismen	10
2.2. Fehlanpassung	16
3. Apparatur	18
3.1. UHV-System	19
3.2. Die Probenhalterung	21
3.3. Aufdampfquellen und Schichtdickenbestimmung	22
3.4. Auger-Elektronen-Spektrometer	26
3.5. LEED-Optik	29
4. Untersuchungsmethoden und Auswertverfahren	32
4.1. Beugung niederenergetischer Elektronen	34
4.1.1. Kinematische Theorie zur Streuung lang- samer Elektronen	35
4.1.2. Spot-Profil-Analyse	38
4.1.3. Densitometrische Auswertung der Aufnahmen	41
4.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie	42
4.2.1. Allgemeines	42
4.2.2. Unterscheidung der Wachstumsmechanismen	44
5. (111)orientierte Kupferfilme auf Si(111)	49
5.1. Vorbemerkung	49
5.2. Substrat- und Filmpräparation	56
5.3. SPA-LEED Meßergebnisse	64
5.4. Ergebnisse und Diskussion	66

	Seite
6. (111)orientierte Kupferfilme auf Si(110)	69
6.1. Vorbemerkung	69
6.2. Substrat- und Filmpräparation	69
6.3. SPA-LEED-Messungen	70
6.4. Ergebnisse und Diskussion	70
7. Messungen an Kupferfilmen auf Si(100)	75
8. Au/Cu-Sandwichfilme auf Si(111)-Substraten	79
8.1. Das System Kupfer-Gold	80
8.2. Präparation von Si-Substrat und Cu-Filmen	82
8.2.1. Rekonstruktion des Si(111)7x7	82
8.2.2. Epitaxie eines Kupferfilmes auf Si(111)6x6-Au	86
8.3. Meßergebnisse und Diskussion	91
8.3.1. Aufwachsen des Goldfilmes bei 300K	91
8.3.2. Aufwachsen des Goldfilmes bei 230K	95
8.3.3. Diskussion der Ergebnisse	99
9. Pd/Ag-Sandwichfilme auf Si(111)-Substraten	103
9.1. Das System Silber-Palladium	103
9.2. Präparation der Si(111)-Substrate und der Ag-Filme	104
9.2.1. Epitaxiebedingungen für Silber auf Si(111)	104
9.2.2. Pd/Ag-Sandwichfilme	109
9.3. Meßergebnisse und Diskussion	113
10. Zusammenfassung	115
11. Literaturverzeichnis	117

Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
EPROM	Erasable Programmable Read-Only Memory
FvdM	Frank-van der Merwe
HREELS	High-Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
RAM	Random Access Memory
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction
SK	Stranski-Krastanov
SPA	Spot-Profil-Analyse
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
VLSI	Very Large Scale Integration
VW	Volmer-Weber

1. Einleitung

Dünne, epitaktische Schichten gewinnen zunehmend an Bedeutung.

Sie finden vor allem in der Mikroelektronik Verwendung. So können bestimmte Parameter bei RAM (Random Access Memory) Bausteinen und CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) Schaltkreisen optimiert werden, wenn epitaktische Materialien verwendet werden. Die Vorteile sind zweifach. Einmal kann die Dotierung besser kontrolliert werden als es über Diffusion oder Ionenimplantation möglich wäre, zum anderen weichen die physikalischen Eigenschaften von denen des Bulkmaterials ab. Beispielsweise sind epitaktische Filme in der Regel frei von Sauerstoff und Kohlenstoff, was nicht der Fall ist, wenn ein Einkristall aus der Schmelze gezogen wird /1/.

Außerdem sind epitaktische Filme wichtig als Modelladsorbentien zur Aufklärung von Primärprozessen bei der heterogenen Katalyse /2/. Dazu ist es nötig, möglichst genaue Aussagen treffen zu können bezüglich Struktur, Orientierung und Rauigkeit der Filmoberfläche. Unabhängig von der Präparationsmethode enthalten alle Oberflächen gewisse Fehler. Wie im Volumen sind viele Eigenschaften und Prozesse im besonderen Maße von diesen Fehlstellen bestimmt. So findet die Keimbildung beim Kristallwachstum in der Regel an Stufen und Kanten statt, die Diffusion kann über Fehlstellen gesteuert sein und auch die katalytische Effizienz hängt von der Dichte der Defekte ab.

Deshalb ist es von großem Interesse, die Fehlerarten an einer Oberfläche, ihre Konzentration sowie Kinetik und Thermodynamik ihrer Bildung zu studieren.

Im Vordergrund dieser Arbeit stand die Herstellung epitaktischer Metallfilme sowie ihre Charakterisierung mit oberflächensensitiven Meßmethoden wie LEED (Low Energy Electron Diffraction) und AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie)/3/.

Die Auswahl der Epitaxiesysteme erfolgte einmal unter dem Gesichtspunkt der katalytischen Bedeutung /4/. Zum anderen interessierte das epitaktische Wachstum als solches, wobei vor allem überprüft werden soll, inwieweit sich der sogenannte Misfit zwischen Film und Unterlage auf das Wachstum auswirkt. Dazu wurde einmal das System Au/Cu mit einer Gitterkonstantenabweichung von etwa 11% gewählt und, als Ergänzung, das System Ag/Pd mit einem Misfit von etwa 5%. Da aus einer früheren Arbeit /39/ bereits Ergebnisse im System Ag/Au, das nur ganz geringe Abweichungen in den Gitterkonstanten aufweist, vorliegen, sollten umfassende Aussagen bezüglich der Wachstumsmechanismen möglich sein.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung konnte nachgewiesen werden, daß die in dieser Arbeit verwendeten Metallfilme besonders glatte Begrenzungsflächen aufweisen /5,6/. Außerdem zeigte sich eine Veränderung der Gitterkonstanten in den untersuchten Sandwichschichten. Die vorliegende Arbeit sollte auch eine Antwort auf die Frage geben, ob diese Abweichung durch eine Legierungsbildung verursacht wird.

2. Epitaxie

Das orientierte Wachstum einer dünnen Schicht auf einem einkristallinen Substrat nennt man Epitaxie. Das Substrat dient dem aufwachsenden Material als eine Art Vorlage. Sind beide Materialien gleich, spricht man von Homo-, sind sie unterschiedlich, spricht man von Heteroepitaxie. Bis heute gibt es keine anwendbaren Modelle, die umfassende Vorhersagen zulassen, wann ein Material auf einem anderen epitaktisch aufwächst und wann nicht.

Im wesentlichen ist das einkristalline Wachstum abhängig von den Bindungsstärken zwischen Adatom-Adatom, Substratatom-Substratatom und Substratatom-Adatom, vom Dampfdruck, von der Substrattemperatur und den Oberflächendiffusionskoeffizienten der Adatome /7/.

Auf dem Gebiet der Epitaxie sind zahlreiche Untersuchungen gemacht worden, besonders wegen der zunehmenden Bedeutung in der Mikroelektronik. Da Verunreinigungen das Auftreten der Epitaxie sehr beeinflussen können, wurden merkliche Fortschritte im Verständnis dieses Phänomens erst mit der Verfügbarkeit guter UHV-Anlagen erzielt /8/.

Die gebräuchlichste Methode zur Herstellung epitaktischer Schichten im Labormaßstab ist die Vakuumverdampfung. Daneben werden Sputtertechnik, elektrolytische Abscheidung und direkte chemische Reaktion (Chemical Vapour Deposition) angewendet /9/. In der Technik wird seit einigen Jahren mit der Molekularstrahlepitaxie gearbeitet, einer Methode, die sich wegen ihrer Genauigkeit besonders zur Herstellung von VLSI Bausteinen (Very Large Scale Integration, 10^5 oder mehr Komponenten pro Chip) eignet /10/.

Im folgenden wird kurz auf Keimbildung und Wachstum vakuumaufgedampfter Filme sowie auf Fehlanpassungen eingegangen.

2.1. Keimbildungstheorie und Wachstumsmechanismen

Zum Thema Keimbildung, sowohl homogen als auch heterogen, sind eine Reihe von Übersichtsartikeln /11-13/ erschienen. Die wesentliche Annahme in der klassischen Keimbildungstheorie ist, daß ein Keim durch dieselben thermodynamischen Eigenschaften beschrieben werden kann wie das kompakte Material.

Homogene Keimbildung

Für die Bildung eines kugelförmigen Keimes mit dem Radius r aus einer homogenen Dampfphase gilt für die freie Energie ΔG_r /14/

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \sigma + (4\pi/3)r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

ΔG_v wird gewonnen beim Übertritt eines Atoms aus dem übersättigten Dampf mit dem Dampfdruck p in den unendlichen Kristallverband und ist definiert als

$$\Delta G_v = -(1/\Omega)kT \ln(p/p_0) \quad (2)$$

wobei p_0 der Sättigungsdampfdruck und Ω die Volumeneinheit ist. Die Terme in Gleichung (1) haben entgegengesetzte Vorzeichen, wenn $p/p_0 > 1$ ist und sie hängen unterschiedlich von r ab, d.h., daß die Kurve durch ein Maximum geht, das bestimmt werden kann nach:

$$d(\Delta G_r)/dr = 0 \quad (3)$$

Für den Keimradius am Maximum (r^*) ergibt sich somit

$$r^* = -(2\sigma/\Delta G_v) \quad (4)$$

und für die Keimbildungsarbeit ΔG^*

$$\Delta G^* = (16\pi/3) (\sigma^3/\Delta G_v^2) \quad (5)$$

Am Maximum gilt, daß ein Abbau mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erfolgt wie ein Aufbau, oberhalb der kritischen Keimgröße r^* wird der Aufbau günstiger (Abb. 2.1) /15/.

Die Keimbildungsfähigkeit, d. h. das Wachstum eines Keimes durch Aufnahme eines Atomes, hängt im wesentlichen von der Kollisionsfrequenz von Einzelatomen mit dem Keim ab. Diese wird bei der homogenen Dampfphase durch Temperatur und Dampfdruck bestimmt.

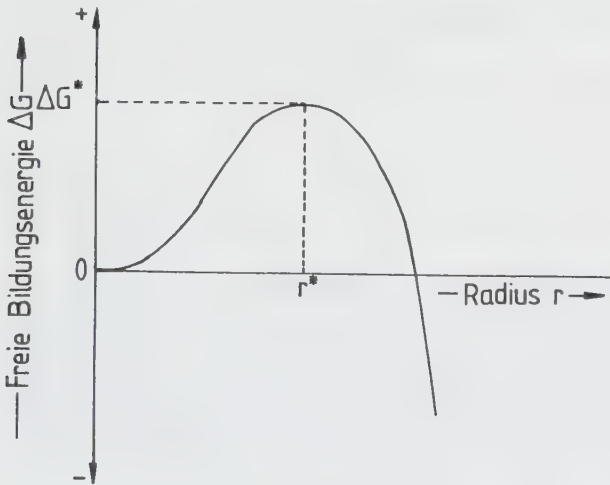


Abb. 2.1: Freie Bildungsenergie ΔG eines Keimes in Abhängigkeit vom Keimradius r .

Heterogene Keimbildung

Die Keimbildungsarbeit auf einem Substrat ist kleiner als die bei der homogenen Keimbildung. Die Erniedrigung erfolgt durch feste Oberflächen, wie sie bei der Epitaxie durch das Substrat vorgegeben sind /14/.

Im Gleichgewicht gilt:

$$\sigma_s = \sigma_{sk} + \sigma_k \cos\theta \quad (6)$$

Je nach Benetzungsgrad liegt θ zwischen 0° und 180° , die Gestalt wird in der Regel eine Kugelkalotte sein (Abb. 2.2). Der kritische Keimradius ergibt sich wie bei der homogenen Keimbildung zu

$$r^* = -(2\sigma/\Delta G_v) \quad (7)$$

Da aber weniger Atome enthalten sind, liegt die Keimbildungsarbeit niedriger:

$$\Delta G^*(het) \leq \Delta G^*(hom) \quad (8)$$

Die Konzentration der Keime wird durch die Atome N_1 bestimmt, die bereits adsorbiert sind.

Ein Adatom wird sich auf der Oberfläche des Kristalls, die als periodisches Potential angesehen werden kann, bewegen. Es kann nach einer gewissen Verweilzeit wieder desorbieren, in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s und der Aktivierungsenergie E_a , oder einen bestimmten Weg zurücklegen, auf dem es ein anderes Adatom oder einen Cluster treffen kann.

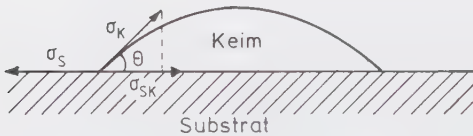


Abb. 2.2: Keim mit Oberflächenspannung σ und Randwinkel θ .

Die Epitaxie hängt stark von T_s ab. T_s muß niedrig genug sein, um merkliche Wachstumsraten zu ermöglichen und um Diffusion sowie Verbindungsbildung zu vermeiden. Auf der anderen Seite muß sie groß genug sein, um den Atomen eine gewisse Beweglichkeit zu gewährleisten /16/.

Die phänomenologische Thermodynamik kann für mikroskopische Größenordnungen nicht mehr quantitativ korrekt sein. Es existiert eine Vielzahl von Modellen, die die Keimbildung auf einer atomistischen Basis betrachten /17,18/. Sie sollen hier nicht weiter behandelt werden.

Wachstumsarten

Die anfängliche Wachstumsart kann zweidimensional oder dreidimensional sein, sowie aus einer Kombination von beiden bestehen. Während dreidimensionales Wachstum sowohl bei epitaktischem als auch bei polykristallinem Wachstum auftreten kann, ist zweidimensionales Wachstum sowie das gleichzeitige Auftreten beider Arten immer mit dem Wachstum eines Einkristalls auf einem einkristallinen Substrat verbunden /19/.

Den theoretisch behandelten Modellen liegt eine Näherung zugrunde, die sich im wesentlichen auf die Berücksichtigung der spezifischen Oberflächenenergien von Film und Substrat beschränkt /20,21/. Für die drei Fälle gilt:

$$\text{3-dim. Inseln:} \quad \theta > 0: \quad \sigma_s < \sigma_k + \sigma_{sk} \quad (9)$$

$$\text{2-dim. Schichten:} \quad \theta = 0: \quad \sigma_s \geq \sigma_k + \sigma_{sk} \quad (10)$$

$$\text{Schicht und Inseln:} \quad \theta = 0: \quad \sigma_s > \sigma_k + \sigma_{sk} \quad (11)$$

Inselwachstum nach Volmer und Weber (VW)/22/

Das Aufwachsen von dreidimensionalen Inseln auf dem Substrat ist dann zu erwarten, wenn zwischen Kristall und Substrat nur schwache Wechselwirkungskräfte herrschen. Beim VW-Wachstum ist die Keimbildungsarbeit höher als in allen anderen Fällen, sie kann sogar die Werte für die homogene Kondensation erreichen, wenn die Anziehungskräfte sehr klein sind. Dementsprechend spielen Inhomogenitäten des Substrates, welche die Keimbildungsgrenze herabsetzen, bei diesem Wachstumsmechanismus die größte Rolle.

Die schwache Wechselwirkung führt auch dazu, daß die Beziehung zwischen Substrat und Kondensat bezüglich der Orientierung weniger stark ausgeprägt ist. Das zeigt sich auch daran, daß epitaktisches Wachstum unter verschiedenen Bedingungen erreicht werden kann.

Besonders gut kann man diesen Wachstumsmechanismus bei den Systemen Edelmetalle/Alkalihalogenidsubstrate beobachten.

a) VOLMER - WEBER



b) FRANK - VAN DER MERWE



c) STRANSKI - KRASTANOV



Abb. 2.3: Einteilung der Wachstumsmechanismen nach Bauer /20/.

Schichtwachstum nach Frank und van der Merwe (FvdM)/23/

Der FvdM-Mechanismus ist typisch für Kondensat-Substratsysteme, die durch eine so starke Anziehung gekennzeichnet sind, daß die Kristall/Substrat Bindungsenergie die der Kristallatome übersteigt (Abb. 2.3b).

In diesem Falle einer vollkommenen Benetzung ist die Bildung einer oder mehrerer Schichten auch dann noch thermodynamisch günstig, wenn keine Übersättigung vorliegt. Die Keimbildungsarbeit ist beim FvdM-Wachstum sehr klein.

Experimentell findet man diesen Mechanismus bevorzugt bei isomorphen Metallen wie zum Beispiel Gold und Silber sowie bei Halbleitern mit annähernd gleichen Gitterkonstanten, d. h. einer Abweichung, die kleiner ist als 1%. Die atomaren Abstände in den Substrat- bzw. Kondensatnetzebenen sind parallel zur Grenzschicht exakt gleich, das bedeutet aber, daß in Richtung senkrecht dazu eine Kontraktion oder Expansion der Abstände vorhanden sein muß.

Inselwachstum auf einer Zwischenschicht nach Stranski und Krastanov (SK)/24/

Hier entsteht zunächst eine Zwischenschicht, auf der sich bei weiteren Aufdampfen dreidimensionale Inseln des Filmmaterials ausbilden.

Es ist möglich, daß diese Wachstumsart auf vorangehendem FvdM-Wachstum erfolgt. Die spezifische Oberflächenenergie des aufgedampften Materials ist wieder kleiner als die des Substrates, wodurch Schichten entstehen. Durch Zunahme der Fehlerrordnungen wird die Spannungsenergie aber vergrößert, daß, sobald sie größer wird als die Oberflächenenergie der Schichten, Inselbildung eintritt, was die Oberflächenenergie wieder vergrößert und die Spannungsenergie verringert. Die Anzahl der Netzebenen dieser Zwischenschicht ist abhängig von den auftretenden Fehlanpassungen (Abb. 2.3c).

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß diese Betrachtungen lediglich Näherungen darstellen. Für eine exakte Beschreibung müssen unbedingt weitere Größen berücksichtigt werden, wie z. B. Dampfdruck, Übersättigung und Temperatur, die aber von System zu System variieren.

2.2. Fehlanpassung

Der Übergang an einer Grenzschicht Substrat/Kondensat kann je nach System entweder einen kontinuierlichen Verlauf zeigen oder abrupt sein. So können Reaktionszwischenschichten, Mischkristallbildung oder auch spezielle Wachstumsmorphologien vorliegen. Im folgenden wird nur auf diesen letzten Fall eingegangen.

Wenn das Substrat und der aufwachsende Film unterschiedliche Gitterkonstanten haben, müssen die Atome an der Grenzschicht ihre Positionen leicht verändern, um sich dieser Gitterabweichung anzupassen. Das führt zu Gebieten mit guter und weniger guter kristallographischer Übereinstimmung. Bereiche schlechter Übereinstimmung ähneln Versetzungen in Kristallen.

Die ersten theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Frank und van der Merwe /23/ ausgeführt und von van der Merwe und Ball /25-28/ weiterentwickelt. Einen Überblick über diese Theorien findet man zum Beispiel in /29-33/.

Van der Merwe diskutiert die Möglichkeiten, die für ein System bestehen, um den natürlichen Misfit f_0 , der definiert ist nach:

$$f_0 = (a_s - a_0)/a_0, \quad (12)$$

auszugleichen (a_0 und a_s sind die Gitterkonstanten von Film und Substrat).

Bis zu einer kritischen Schichtdicke h_k sollte der Film pseudo-

morph bezüglich der Substratatome aufwachsen. Für Schichtdicken $h > h_k$ ist es energetisch günstiger, wenn sich Versetzungen ausbilden. Weiterhin gilt, daß für $f_o < f_k$, einem kritischen Misfit, Pseudomorphismus in der ersten Schicht auftreten sollte.

Ist $f_o > f_k$, werden sich Versetzungen ausbilden, um die Spannungen zu vermindern. Bei Systemen, bei denen $f_o > 9\%$ ist, ist es nicht mehr sinnvoll, Gleichung (12) anzuwenden. Dazu wurde von Matthews eine Akkommodationstheorie entwickelt. Ein Bruchteil der Grenzflächenatome des Films ist koinzident mit einem Bruchteil der Grenzflächenatome des Substrats (Abb.2.4). Es wird ein Koinzidenzfehler F_o

$$F_o = (ma_s - na_o)/na_o \quad (13)$$

definiert. Es wird gezeigt /35,36/, daß solche Koinzidenzbereiche eine niedrigere Energie haben als andere. Wahrscheinlich sind solche Bereiche in Systemen mit großen Abweichungen der Gitterkonstanten für epitaktisches Wachstum verantwortlich.

Während Gleichung (13) einen Zahlenwert für eine Abweichung von einem Koinzidenzbereich angibt, beschreibt Gleichung (12) die Abweichung vom perfektem Gitter.

Wie sich Fehlanpassung und Versetzungen in Systemen verhalten, in denen eine Diffusion möglich ist, wird ebenfalls von van der Merwe beschrieben /38/, soll an dieser Stelle aber nicht weiter behandelt werden.

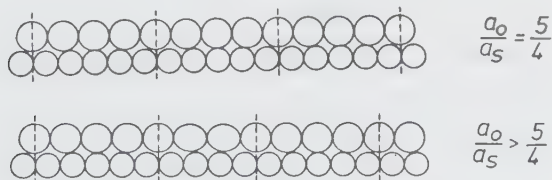


Abb. 2.4: Grenzschichten in Kristallen nach Matthews /34/.

3. Apparatur

Die Experimente wurden in einem kommerziellen Metallpumpstand (Fa. Varian), der in /39/ ausführlich beschrieben ist, durchgeführt. In Abb. 3.1 sind die Hauptkomponenten schematisch dargestellt.

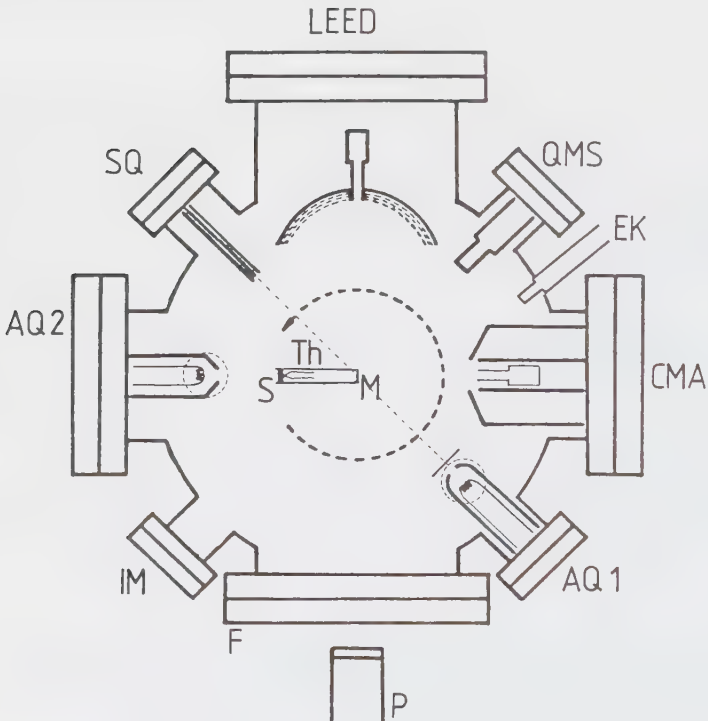


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus.

Erläuterungen zu Abb. 3.1

LEED	3-Gitter-LEED-Optik, Fa. Varian
QMS	Quadrupolmassenspektrometer, Mod. 400, Fa. Finnigan
CMA	Zylindrischer Spiegel-Analysator mit integraler Elektronenquelle, Fa. Varian
EK	Elektronenquelle für streifenden Einfall
AQ 1	Metallaufdampfquelle mit Abdeckung
P	Präzisionsglühfadenpyrometer, Pyro-Werk GmbH, Hannover
F	Fenster, Pyrex, Fa. Varian
IM	Ionisationsmanometer
AQ 2	Metallaufdampfquelle
SQ	wassergekühlter Schwingquarz, Fa. Kronos
Th	Chromel-Alumel Thermoelement
M	Manipulator
S	Substrat

3.1. UHV-System

Der Vorvakuumteil enthält zwei Zeolithadsorptionspumpen, der UHV-Teil eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe. Der Gesamtdruck wurde mit einem Ionisationsmanometer gemessen, die Restgasanalyse erfolgte mit einem Quadrupolmassenspektrometer.

Nach 2- bis 3-tägigem Ausheizen wurden Enddrücke von 5×10^{-8} Pa erhalten. In Abb. 3.2 ist der vakuumtechnische Teil gezeigt und in der Legende ausführlich erläutert.

R	UHV-Rezipient, $V \approx 50$ l, Fa. Varian
A_1, A_2	Aluminium-Adsorptionspumpen, Fa. Varian; Molekularsieb (synth. Zeolith) Typ Linde 5A (5Å Porendurchmesser)
IZ 140	Ionenzerstäuberpumpe, 140 l/s, Fa. Varian
TSP	Titansublimationspumpe, Fa. Varian
PM	Vorvakuum-Manometer, Pirani, Fa. Varian
IM	Ionisationsmanometer, Fa. Varian
QMS	Quadrupolmassenspektrometer, Mod. 400, Fa. Finnigan
V_1, V_2	Eckventil, Viton-gedichtet, Fa. Varian
V_3	CF 35 Ganzmetall-Kreuzventil, ausheizbar bis 723K, Fa. Varian
V_4	Belüftungsventil, Viton-gedichtet, Fa. Varian
V_5	Metallventil der IZ-Pumpe, eingebaut im Pumpengehäuse, Fa. Varian
LV	UHV-Dosierventil, Sachridichtung, heizbar bis 723K, Fa. Varian
TV	Trümmerventil aus Duranglas 50
Ar	Argon-Vorratskolben aus Duranglas, $V = 1$ l, Fa. Linde
AH	Ausheizkasten aus Aluminiumblech, Innenwände Asbest, Eigenbau

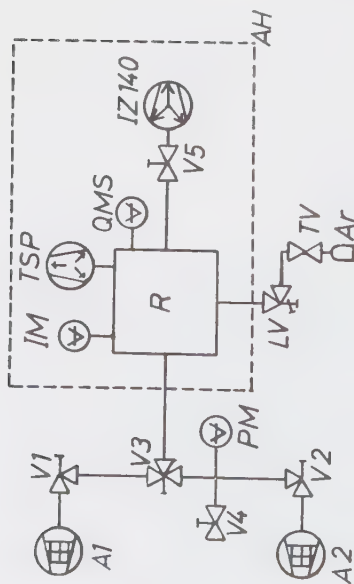


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des UHV- Pumpstandes.

3.2. Die Probenhalterung

Die Metallfilme wurden auf Siliciumeinkristalle aufgedampft. Diese sind in einer Halterung aus Molybdänblech (0.15 bzw. 0.30 mm stark) an den Edelstahlbacken des Manipulators befestigt (Abb. 3.3). Die Probe konnte, wie in /39/ ausführlich beschrieben, durch direkten Stromfluß über den Siliciumkristall geheizt werden. Die Molybdänhalterung muß so ausgelegt sein, daß der Übergangswiderstand zum Siliciumkristall möglichst klein ist und somit der Gesamtwiderstand durch das Silicium bestimmt wird. Je nach Güte der Kontaktierung müssen Spannungen zwischen 100 und 200 V angelegt werden, um Stromfluß einzuleiten. Nach erfolgter "Zündung" kann die Probe bis 1250°C geglüht werden. Der Heizstrom wurde über einen Funktionsgenerator reguliert. Dieser erlaubte, konstante Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten einzustellen, sowie eine eingestellte Temperatur zu halten. Diese Methode wurde gewählt, da sich die Reproduzierbarkeit der 7x7-Rekonstruktion der Si(111)-Unterlage, die der sauberen Oberfläche entspricht, durch gleichmäßiges Abkühlen erhöhen läßt.

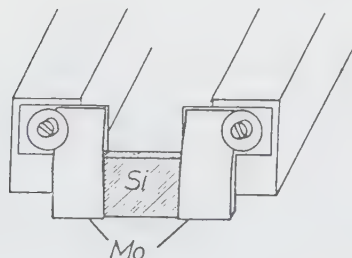


Abb. 3.3: Probenhalterung.

Die technische Ausführung der Probenheizung wurde gegenüber der Diplomarbeit /39/ dadurch verbessert, daß das dort verwendete Isoliermaterial Refrasil /40/ gegen eine Glasisolierung ausgetauscht wurde. Diese erwies sich wegen häufigen Ausbausens des Manipulators als haltbarer. Statische Aufladungen am Glas, die die elektronenspektroskopischen Aufnahmen stören würden, sind nicht beobachtet worden. Die Beweglichkeit des Manipulators ist nach wie vor gewährleistet. Die Probe konnte mit flüssiger Luft eingekühlt werden, die mit einer Rotationspumpe aus einer verspiegelten Fritte durch ein Metallröhrchen ($\varnothing=1\text{mm}$) gezogen wird. Das Röhrchen ist als Wendel aufgebaut und an den Backen angelötet, so daß der Manipulator beweglich bleibt. Hin- und Rückleitung sind elektrisch voneinander getrennt. Nach einem Aufdampfexperiment werden die Metallfilme abgeheizt, so daß ein Kristall für mehrere Messungen verwendet werden kann. Das bedeutet eine erhebliche Zeitersparnis gegenüber früheren Arbeitsweisen, wo jeder Kristall nach dem Bedampfen aus der Apparatur genommen wurde. Allerdings hat sich gezeigt, daß das Abheizen nicht beliebig oft wiederholt werden kann (siehe auch Kap. 8.2.).

Die in-situ Temperaturmessung der Proben erfolgte mit einem Chromel - Alumel - Thermoelement, das an die Rückseite des Kristalls gepreßt wurde. Außerdem konnten Temperaturen ab 600°C mit einem Pyrometer /41/ gemessen werden.

3.3. Aufdampfquellen und Schichtdickenbestimmung

Die Herstellung der Filme erfolgte durch Vakuumverdampfung. Dazu werden spektralreine Drähte des entsprechenden Materials verwendet und entweder von einer Trägerwendel aus Wolfram oder, wenn Legierungsbildung mit der Trägerwendel auftreten würde, von der Wendel selbst abgedampft (Tab. 1).

Metall	Schmelzpunkt °C	Dampfdruck 10^{-2} Torr	Molekulargewicht g/mol	Dichte g/cm ³	Wendelmaterial
Ag	961	1030	107	10.5	W
Au	1063	1397	197	19.3	W
Cu	1084	1257	64	8.9	W
Pd	1550	1462	106	12.0	Pd
W	3377	3227	184		

Tab. 1: Charakteristische Abdampfparameter /42/.

Abb. 3.4 zeigt die Aufdampfgeometrie. Die Aufdampfquellen (Abb. 3.5) sind mit einem Glaskolben, der je eine Öffnung zum Kristall und zum Schwingquarz hat, abgedeckt, um ein Bedampfen der gesamten Apparatur zu vermeiden. Bei einer der Quellen (AQ1 in Abb. 3.1) kann die Öffnung zum Kristall hin mit einer μ -Metall-Scheibe abgedeckt werden.

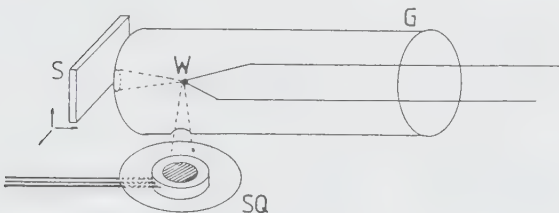


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Anordnung Aufdampfquelle/Probe/Schwingquarz.

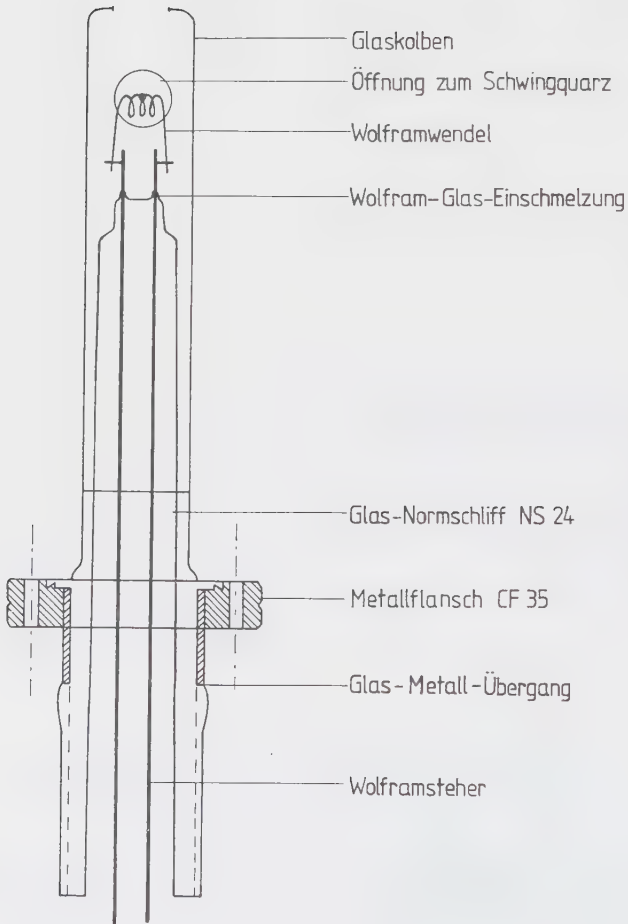


Abb. 3.5: Aufdampfquelle.

Die Bestimmung der Schichtdicke geschieht in-situ mit einem ausheizbaren Schwingquarz-Meßsystem (Fa. Kronos, Modell QM-300). Diese Systeme haben Empfindlichkeiten von 10^{-8}g/cm^2 /41/ und erlauben somit, Bruchteile von Monolagen zu bestimmen. Die Schichtdicke d läßt sich nach

$$d = F/(\varrho K) \quad (14)$$

berechnen, wobei F der abgelesene Zahlenwert ist, ϱ die Dichte des Materials und K ein Faktor, der unterschiedliche Abstände Wendel-Kristall und Wendel-Schwingquarz berücksichtigt. Dieser Faktor kann sehr genau bestimmt werden, so daß der Fehler im wesentlichen durch Temperaturänderungen am Meßkopf bestimmt wird.

Ein weiterer Fehler kommt dadurch zustande, daß die Schichtdicke nicht einheitlich ist. Die Dickeverteilung der Filme hängt von dem verwendeten Verdampfer ab (Abdampfcharakteristik /42/), von der Geometrie und der Stellung des Substrates relativ zur Quelle sowie von der verdampften Menge.

Im vorliegenden Fall kann das Abdampfen von der Wendel mit einer Punktquelle angenähert werden. Für die Schichtdicke in einem Punkt P im Abstand l von der Normalen (Abb. 3.6) gilt dann

$$d/d_0 = (1 + (l/h)^2)^{-3/2} \quad (15)$$

Eine Abschätzung zeigt, daß dadurch ein Fehler von etwa 2% auftritt.

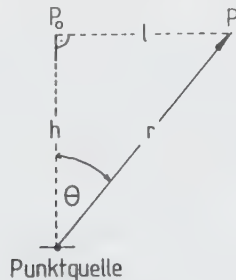


Abb. 3.6: Zur Schichtdickenverteilung Gleichung (15).

3.4. Auger - Elektronen - Spektrometer

Die Augerelektronenspektren wurden mit einem AES-System der Fa. Varian aufgenommen. Die Energieanalyse der Elektronen erfolgt mit einem zylindrischen Spiegelanalysator. In einem 15-stufigen Cu-Be-Sekundärelektronenvervielfacher wird der Elektronenstrom verstärkt und mit Hilfe eines Lock-in-Amplifiers differenziert.

Die Justierung der Probe vor dem Analysator erfolgt mit Hilfe des Primärpeaks. Durch Variation des Probenabstandes, der Strahlablenkung und der Strahlfokussierung wird die Größe des Peaks optimiert. Die relative Auflösung des Analysators beträgt bei optimaler Justierung etwa 0.5%. Sie wird bestimmt über die Energiedifferenz zwischen Maximum und Minimum der 1. Ableitung des Elastikpeaks nach $\Delta E/E \times 100\%$ (siehe Abb. 3.7).

On-line Datenerfassung

Um eine Verbesserung der Datenerfassung zu erreichen, wurde das Augerspektrometer an einen Rechner angeschlossen. Es wurde ein Personalcomputer der Firma Commodore Typ 8032 SK mit einem Diskettenspeicher sowie einem grafikfähigen Drucker der Firma NEC verwendet. Die Kommunikation zwischen Rechner und Augerspektrometer erfolgte mit einem "andi"-Messwertwandler der Firma Zahner-Elektronik. Zusätzlich mußte ein Interface für eine Pegelverschiebung sowie eine variable Verstärkung des Analogausgangssignals gebaut werden.

Mit diesem Interface und den Digitalausgängen des "andi" kann der xy-Schreiber (Fa. Kipp und Zonen) angesprochen werden und über ein Zusatz-EPROM (Erasable Programmable Read-Only Memory) als Plotter verwendet werden.

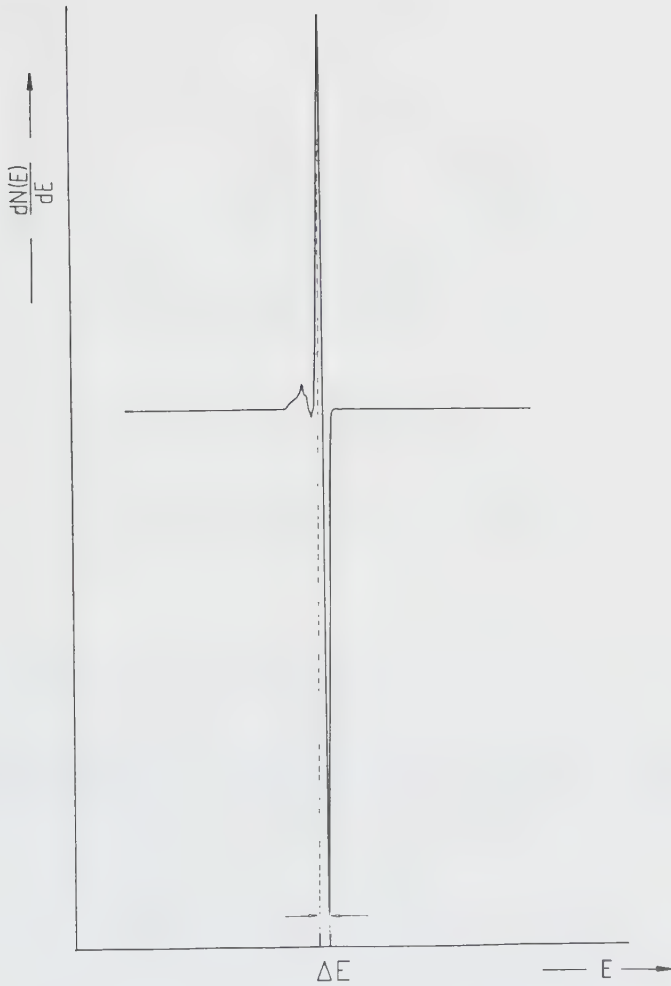


Abb. 3.7: Bestimmung der relativen Auflösung.

Abb. 3.8 zeigt eine schematische Darstellung des Meßaufbaues.

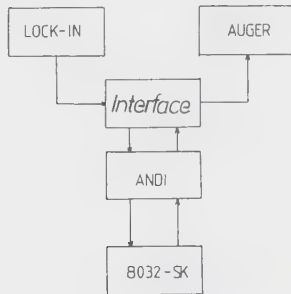


Abb. 3.8: Schematische Darstellung des Meßaufbaus mit Rechner.

Vom Rechner gelangen digitale Werte in den "andi". Dort werden sie in analoge Spannungen von +2048 bis -2047 mV umgesetzt (nur mit Maschinenprogramm 8-symes /45/). Am Operationsverstärker U4 vom Interface wird der vom Analogausgang kommende Spannungswert zu einer konstanten Spannung addiert und am U2 vergrößert. Die verstärkte Spannung wird an den Eingang "Sweep-Drive" des Augerspektrometers angelegt.

Abb. 3.9 zeigt den Aufbau der Verstärkerplatine.

Erläuterungen zu Abb. 3.9

U1 - U4	IC 714
R1 - R5	Festwiderstände
T1 - T3	Regelwiderstände

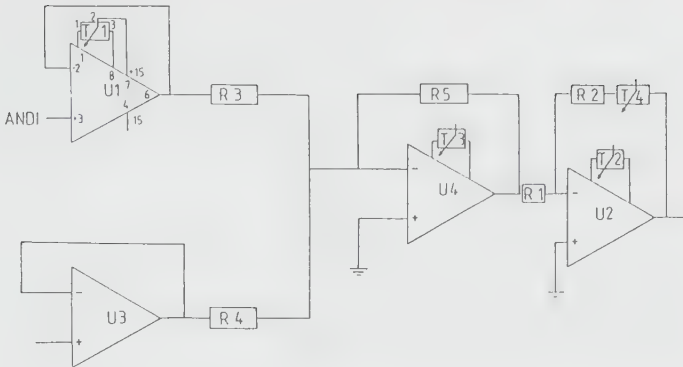


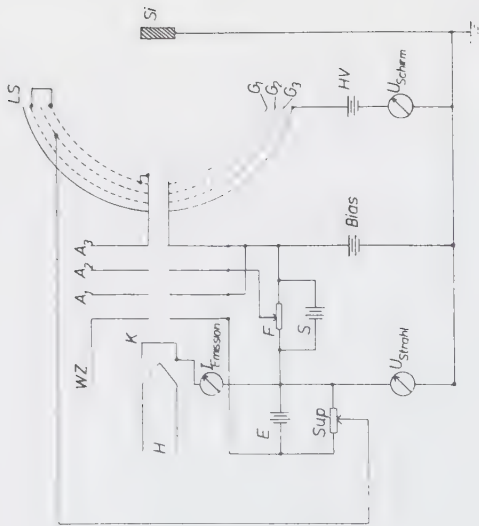
Abb. 3.9: Ausführung der Pegelverschiebung und variablen Verstärkung des Analogausgangssignales.

Die Bearbeitung der Spektren erfolgt im wesentlichen mit den von Brenk /45/ erstellten Programmen.

3.5. LEED-Optik

Es wurde ein nach dem Leuchtschirmprinzip arbeitendes Nachweis-system für die Beugung niederenergetischer Elektronen verwendet, schematisch dargestellt in Abb. 3.10.

Die indirekt geheizte Kathode innerhalb eines Wehneltzylinders liefert einen Elektronenstrahl im Energiebereich von 10 - 475 eV. Nach Fokussierung durch ein elektrostatisches Linsensystem trifft der Strahl senkrecht auf die Probe, der Strahldurchmesser beträgt 0.2-1mm. Vom Substrat werden die Elektronen elastisch und inelastisch in Richtung der 3-Gitter-Optik rückgestreut. Der Raum zwischen Probe und erstem Gitter kann feldfrei gehalten werden, indem man das erste Gitter erdet. Bei dieser Anordnung fliegen die gestreuten Elektronen geradlinig zum Schirm zurück (Abb. 3.11a).



LS	Leuchtschirm, $r = 7\text{ cm}$
G_1, G_2, G_3	isozentrische Gitter, vernickeltes Wolfram
A_1, A_2, A_3	elektrostatische Linsen
WZ	Wärmel-Zylinder
K	Kathode, indirekt geheizt
H	aluminiumbeschichtetes Wolfram Filament
HV	Hochspannung, 0 - 7 kV
Bias	Vorspannung
F	Fokussierung
S	Strahlspannung
Sup	Gegenspannung (Suppressor)
E	Emission, Spannungsversorgung

Abb. 3.10. LEED-Nachweissystem

Die hier verwendete Apparatur erlaubt auch, über eine zusätzlich eingebaute, regelbare Spannungsquelle (Bias) die Elektronenkanone zusammen mit dem ersten und dritten Gitter gegenüber der Probe auf positives Potential zu legen. Dann kommt es wegen der auftretenden Beschleunigung zu einer Krümmung der Elektronenbahnen zum Leuchtschirmmittelpunkt hin, und es können so Elektronenstrahlen mit großem Beugungswinkel sichtbar gemacht werden (Abb. 3.11b).

An das zweite Gitter (Suppressor) wird eine geeignete Bremsspannung angelegt, um zu verhindern, daß die inelastisch gestreuten Elektronen ebenfalls auf den Leuchtschirm treffen, wo sie eine Erhöhung der Untergrundhelligkeit bewirken würden. Auf den Leuchtschirm gelangen nur die mit 6 keV nachbeschleunigten Elektronen.

Eine Dokumentation der Beugungsbilder erfolgt mittels Photographieren durch das UHV-Fenster.

Diese Anordnung liefert Daten bezüglich der geometrischen Lage der Beugungspunkte sowie relative Intensitäten der Beugungsreflexe durch Photometrieren der Leuchtschirmphotos.

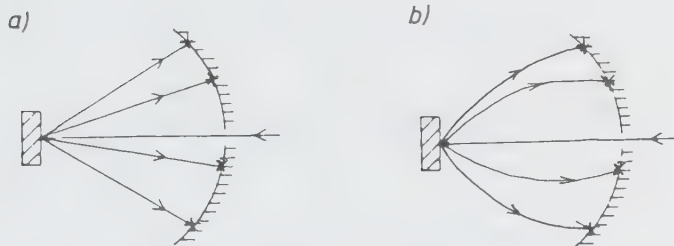


Abb. 3.11a: Beugung langsamer Elektronen im normalen Betrieb.

Abb. 3.11b: Beugung langsamer Elektronen im Bias-Betrieb.

4. Untersuchungsmethoden und Auswertverfahren

Oberflächen sind in den letzten 20 Jahren sehr intensiv untersucht worden. In besonderem Maße wurden dabei Elektronenstrahlen eingesetzt.

Treffen Elektronen auf einen Festkörper, wird eine Vielzahl von Reaktionen ausgelöst, unter anderem die Emission von Ionen, Photonen und Elektronen /46/. Im folgenden wird nur auf die rückgestreuten Elektronen eingegangen. Die Energieverteilung der Sekundärelektronen ist in Abb. 4.1a dargestellt /47/. Es lassen sich drei Bereiche (I-III) unterscheiden.

Im Gebiet I findet man elastisch gestreute Primärelektronen, die in der LEED-Methode analysiert werden, sowie die sogenannten quasielastischen Elektronen, die durch Anregung von Schwingungen Energieverluste von 10 - 300 meV erlitten haben und mit HREELS (High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy) untersucht werden können.

Im Bereich II erscheinen die inelastisch gestreuten Elektronen, die den Augerelektronen entsprechen. Diese kleinen Peaks können leichter identifiziert werden in einer dN/dE Darstellung (Abb. 4.1b). Diese Entdeckung /48/ hat der Anwendung der Augerspektroskopie große Verbreitung eingebracht. Allerdings geht man heute wieder verstärkt zur $N(E)$ Darstellung zurück und unterdrückt den Untergrund mit Hilfe von Rechenprogrammen.

Im Gebiet III findet man die wahren Sekundärelektronen.

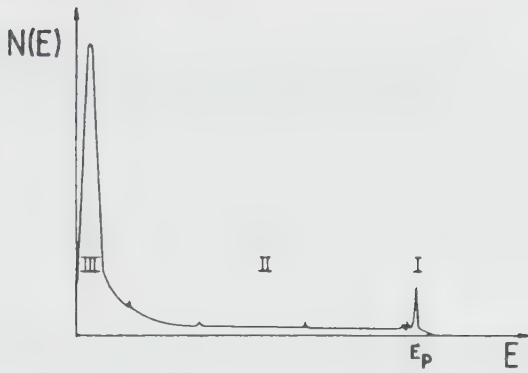


Abb. 4.1a: Energieverteilung $N(E)$ rückgestreuter Elektronen mit einer Primärenergie E_p .

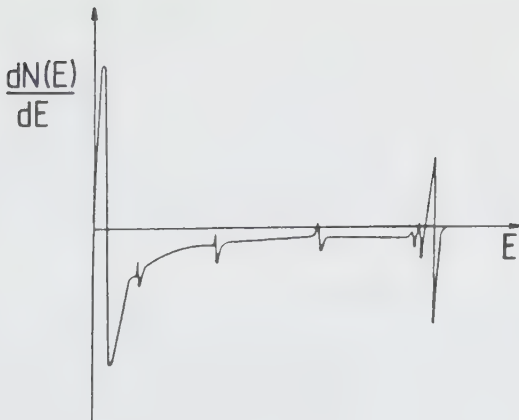


Abb. 4.1b: Differenzierte Darstellung $dN(E)/dE$ der Energieverteilung.

4.1. Beugung niederenergetischer Elektronen

Als langsame Elektronen bezeichnet man Elektronen, die Energien zwischen 10 und 500 eV haben. Ihnen kommen Wellenlängen von 0.4 bis 0.05 nm zu. Die ersten Elektronenbeugungsexperimente führten 1927 Davisson und Germer /49/ durch und bestätigten damit die von De Broglie /50/ aufgestellte Hypothese der Materiewellen. Da die Eindringtiefe niederenergetischer Elektronen nur wenige Atomlagen beträgt, eignen sich diese Beugungsexperimente besonders für Untersuchungen im oberflächennahen Bereich.

Im Prinzip ähnelt die Streuung langsamer Elektronen an Kristallen der Streuung von Röntgenphotonen. Beide haben ungefähr die gleiche Wellenlänge. Allerdings sind die Wechselwirkungen mit der Materie doch sehr unterschiedlich, da der Wirkungsquerschnitt der Atome im Festkörper für langsame Elektronen erheblich größer ist als für Röntgenphotonen.

Während die kinematische Theorie die Streuung von Photonen ausreichend beschreiben wird, kann sie die Beugung langsamer Elektronen nur teilweise erklären. Die kinematische Theorie basiert auf der Annahme, daß die einfallende Strahlung lediglich eine schwache Wechselwirkung mit der Materie eingeht, so daß nur Einfachstreuung auftreten wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon zwei- oder mehrmals im Kristall gestreut werden kann, ist so gering, daß diese Annahme gerechtfertigt ist. Bei Elektronen ist das nicht mehr richtig.

Besonders großen Einfluß hat die Mehrfachstreuung auf die Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Energie (I/V- Kurven). Hier treten neben den von der kinematischen Theorie vorhergesagten primären Bragg-Peaks weitere Peaks auf. Diese werden auf Mehrfachstreuung zurückgeführt und können mit den dynamischen Theorien /51/, die allerdings einen erheblichen Rechenaufwand erfordern, beschrieben werden. Ein Überblick über die verschiedenen Modelle wird in /52,53/ gegeben. Weniger Rechenaufwand und relativ gute Ergebnisse liefern die quasidynamischen Theorien /54, 55/. Auf diese Theorien soll an dieser Stelle nicht weiter einge-

gangen werden. Über die LEED Methode gibt es eine ganze Reihe von Übersichtsartikeln /56-67/.

Im folgenden wird kurz auf die kinematische Theorie eingegangen, da sie die Beugung qualitativ gut beschreiben kann und ausreichend ist für die weiter unten beschriebene Reflexprofilanalyse.

4.1.1. Kinematische Theorie zur Streuung langsamer Elektronen

In der kinematischen Theorie wird, wie bereits erwähnt, lediglich eine Einfachstreuung der Elektronen berücksichtigt. Das ist nur eine sehr grobe Annäherung an die wahren Verhältnisse, erlaubt aber wenigstens ein qualitatives Verständnis des Streuprozesses. Die kinematische Theorie läßt sich in weiten Teilen aus der Optik (Beugung an Spalt und Gitter) ableiten.

Der auf ein isoliertes Atom einfallende Elektronenstrahl läßt sich als eine ebene Welle beschreiben, die sich mit der Wellenlänge λ in Richtung $\mathbf{s}_0$ fortbewegt:

$$\psi = A \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \quad (16)$$

wobei $\mathbf{k}_0 = (2\pi/\lambda) \cdot \mathbf{s}_0$ der Wellenvektor im Vakuum ist. In einem zweidimensionalen Gitter läßt sich jeder Gitterpunkt N durch seinen Ortsvektor $\mathbf{R}$ beschreiben:

$$\mathbf{R} = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} \quad (17)$$

Legt die Welle einen Weg zurück vom Gitterpunkt A mit dem Ortsvektor $\mathbf{R}_A$ zum Gitterpunkt B mit dem Ortsvektor $\mathbf{R}_B$ tritt eine Phasenverschiebung auf, die wie folgt berücksichtigt wird:

$$\psi_B = \psi_A \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)) \quad (18)$$

Betrachtet man jetzt den gesamten Atomverband und summiert über alle N^2 Gitterpunkte, erhält man den Gitterfaktor G, der durch

die Periodizität der Oberfläche und durch das Δk , d.h. den Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl, gegeben ist.

$$G = \sum \exp(in_a a \Delta k) \cdot \sum \exp(in_b b \Delta k) \quad (19)$$

und damit

$$G^2 = (\sin^2 0.5 N_a a \Delta k / \sin^2 0.5 a \Delta k) (\sin^2 0.5 N_b b \Delta k / \sin^2 0.5 b \Delta k) \quad (20)$$

die zweidimensionale Laue- oder Interferenz-Funktion.

Interferenzmaxima sind dann zu erwarten, wenn die Laue-Bedingungen für zwei Dimensionen erfüllt sind:

$$a \Delta k = 2 \pi h \quad \text{und} \quad b \Delta k = 2 \pi k \quad (21)$$

Die Maxima der Funktion G sind also durch die Gittervektoren a und b der Einheitszelle bestimmt. Sie geben die Lage der Reflexe im Beugungsbild an.

Diese Aussage gilt auch für den Fall der Mehrfachstreuung. Die Lage der Reflexe wird nicht vom Streumechanismus beeinflusst, sie ist nur bestimmt durch die Phasenunterschiede der reflektierten Wellen, die an der obersten Schicht bei gleichartigen Atomen austreten, d.h. durch die Translationssymmetrie des zweidimensionalen Gitters.

Die Intensität der Reflexe hängt im wesentlichen vom Strukturfaktor F_{ab} , der die Streufaktoren f_s der einzelnen Atome sowie ihre Lage R_s in der Einheitszelle berücksichtigt.

$$F = \sum f_s \exp(ikR_s) \quad (22)$$

Die gestreute Welle kann damit vollständig wie folgt beschrieben werden:

$$\psi \sim \sum f_s \exp(i \Delta k R_s) \cdot \sum \exp(in_a a \Delta k) \cdot \sum \exp(in_b b \Delta k) \quad (23)$$

oder

$$\psi \sim F \cdot G \quad (24)$$

Die Intensität der gestreuten Welle ist dann gegeben durch

$$I \sim |F|^2 \cdot |G|^2 \quad (25)$$

Diese Beziehung ist allgemein gültig für zweidimensionale periodische Strukturen und gilt auch für die dynamischen Theorien. Allerdings wird ein Unterschied im Strukturfaktor F gemacht. In der Regel hängt F von $\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}'$ ab, wohingegen die kinematische Theorie nur das $\Delta\mathbf{k}$ berücksichtigt.

Obwohl die Eindringtiefe der Elektronen nur wenige Schichten beträgt, bestimmt hauptsächlich die Periodizität in z -Richtung unter Berücksichtigung der 3. Laue-Bedingung

$$c\Delta k = 2\pi l \quad (26)$$

den Intensitätsverlauf.

Intensitätsmaxima sollten für den 00-Strahl bei senkrechtem Einfall auftreten bei

$$E = (150n^2) / (4d^2) \quad (27)$$

Diese Maxima nennt man primäre Bragg-Peaks. Statt definierter Energien treten allerdings gewisse Energiebereiche auf, die mit abnehmender Eindringtiefe der Elektronen breiter werden.

Die Energiebreite der Reflexe ist im wesentlichen durch die Winkelauflösung $\Delta\gamma$ des gebeugten Strahles festgelegt. Es gilt:

$$\Delta\gamma = \lambda / 2d \cos\gamma \quad (28)$$

wobei $d = M a$ der Durchmesser eines Gebietes mit M periodisch angeordneten Atomen ist $/68/$. Das bedeutet, daß der Reflexdurchmesser umgekehrt proportional zur Anzahl der Streuzentren innerhalb eines periodischen Gebietes ist.

Der Reflex kann nicht beliebig klein werden, weil der maximale Durchmesser eines zur Beugung beitragenden Gebietes durch die endliche Kohärenzlänge der Elektronenstrahlen begrenzt ist. Diese wird durch apparative Größen festgelegt und liegt bei den normalerweise verwendeten Kanonen gewöhnlich zwischen 10 und 100 nm /52,69/.

4.1.2. Spot-Profil-Analyse

Es wird oft gesagt, LEED sei unsensitiv gegenüber Oberflächenfehlern. Das kommt von der Beobachtung, daß scharfe und intensitätsstarke Reflexe auf dunklem Hintergrund auch dann erhalten werden, wenn die Oberfläche noch etwa 15% Verunreinigungen enthält und die Größe der orientierten Bereiche sich auf ungefähr 80% beschränkt. Es zeigen sich charakteristische Abhängigkeiten der Halbwertsbreiten, aus denen man verschiedene Informationen bezüglich der Oberflächenstruktur erhalten kann.

Park /73/ beobachtete in einem 1966 durchgeführten Experiment eine Verbreiterung der LEED-Reflexe einer Nickeloberfläche, nachdem diese gesputtert worden war. Einige Jahre später fand Henzler /74/ Oszillationen des k-Vektors in Abhängigkeit von der Energie. Mit einem einfachen Modell, das statistisch verteilte Stufen vorschlug, konnten seine Beobachtungen gut erklärt werden.

Die Messungen, die für die Analyse nötig sind, beschränken sich auf die Aufnahme der Winkelverteilung der Intensität des gebeugten Elektronenstrahls. Führt man diese Messungen bei verschiedenen Bedingungen, d. h. Energie, Einfallswinkel und Beugungsordnung durch, können Oberflächendefekte aufgrund ihrer verschiedenen, aber charakteristischen Einflüsse auf das Reflexprofil identifiziert werden. Die Genauigkeit solcher Messungen hängt von der Auflösung des LEED-Gerätes ab. Im allgemeinen können auch mit den üblicherweise verwendeten LEED-Apparaturen, die Kohärenzlängen von 10 - 100 nm und eine Auflösung von etwa 0.5° haben, verschiedene Defekte ausreichend genau unterschieden werden. Inzwi-

schen gibt es Geräte, die Kohärenzlängen von 500 - 1000 nm besitzen und damit eine Auflösung von $0,1^{\circ}$ haben /75/.

Abb. 4.2 zeigt, welche energieabhängigen Verbreiterungen der Reflexprofile aus verschiedenen Oberflächendefekten resultieren. Eine umfassende Zusammenstellung über die Möglichkeiten der SPA-LEED-Methode wird in den Übersichtsartikeln /76 - 84/ gegeben.

Abb. 4.2a zeigt die Energieabhängigkeit der Reflexform einer ungestörten Oberfläche. Bei einer periodischen Oberfläche sollten die Reflexverbreiterungen lediglich instrumentell bedingt sein.

Regelmäßige Stufen weisen eine charakteristische Aufspaltung des Reflexes bei einer out-of-phase Streuung auf. Bei unregelmäßigen Stufen verwischt die Aufspaltung, und es ist nur eine Oszillation der Halbwertsbreite festzustellen (Abb. 4.2b und c). Stufen gehören wohl zu den am meisten untersuchten Defekten an Oberflächen /85-96/.

Eine gleichförmige Verbreiterung erhält man, wenn Kristallite eine endliche Größe haben (Abb. 4.2d).

Bei der Mosaikstruktur kommt es zu einer kontinuierlichen Zunahme der Halbwertsbreite. Jeder einzelne Kristallit streut mit einem etwas verschiedenen Winkel. Aus der Verbreiterung kann man den Kippwinkel bestimmen (Abb. 4.2e).

Spannungen parallel zur Oberfläche führen zu einer Verbreiterung der Reflexe mit zunehmender Beugungsordnung. Der 00-Reflex wird davon natürlich nicht beeinflusst (Abb. 4.2f).

In neuerer Zeit gibt es auch Bemühungen, den Untergrund des erhaltenen LEED-Bildes in die Charakterisierung von Oberflächen mit einzubeziehen (Diffuse-LEED /97/).

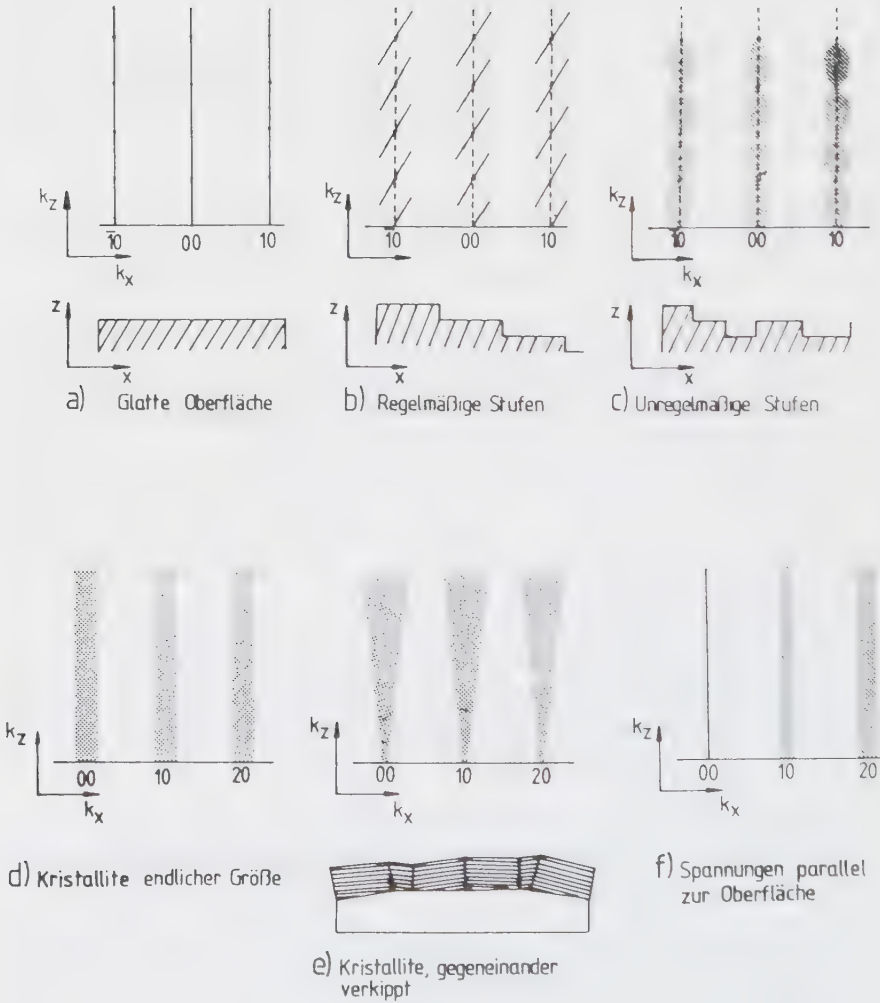


Abb. 4.2: Zur Spot-Profil-Analyse.

a)-f): Charakteristisches Verhalten der k -Vektoren bei verschiedenen Oberflächendefekten.

4.1.3. Densitometrische Auswertung der Aufnahmen

Die Dokumentation der LEED-Bilder erfolgte bei dieser Arbeit durch Photographieren. Um die Reflexintensität und die Reflexhalbwertsbreite bestimmen zu können, wird die Schwärzung des Negativfilmes mit Hilfe eines Densitometers (Kipp und Zonen DD2) ausgewertet.

Zur vollständigen Bestimmung müssen etwa 40 Aufnahmen von einem Beugungsbild bei verschiedenen Energien aufgenommen werden. Da die Schwärzung einer lichtempfindlichen Schicht sowohl von der Belichtung als auch vom Filmmaterial und von der Entwicklungsmethode abhängt, muß für jeden Film eine Schwärzungskurve /98,99/ aufgenommen werden (Abb. 4.3). Dazu nimmt man ein Bild bei einer bestimmten Energie mit verschiedenen langen Belichtungszeiten auf. Mit Hilfe des Densitometers (Kipp und Zonen DD2) wird der auf dem Negativ registrierte Reflex längs eines bestimmten Weges photometriert.

Aus dem Reflexprofil läßt sich die Halbwertsbreite ermitteln. Dazu rechnet man die vom Schreiber abgelesene Reflexbreite in den Beugungswinkel um. Die so ermittelte Halbwertsbreite müßte noch bezüglich apparativ bedingter Verbreiterungen korrigiert werden. Um diese zu bestimmen, wurde ein 10-Reflex einer Siliciumoberfläche vermessen.

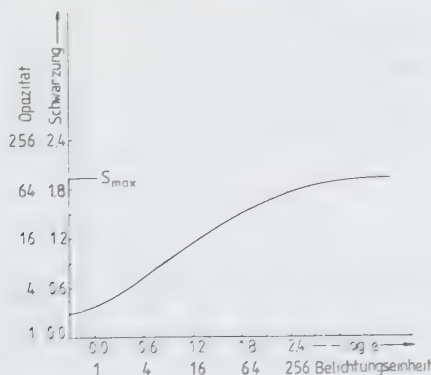


Abb. 4.3: Schwärzungskurve.

4.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie

4.2.1. Allgemeines

Primärelektronen mit einer Energie von einigen keV ionisieren eine innere Elektronenschale eines Atoms. Mit einem Elektron aus einer äußeren Schale wird dieses Loch aufgefüllt. Die beim Elektronenübergang freiwerdende Energie wird in einem strahlungslosen Prozess auf ein weiteres Elektron übertragen, welches dann das Atom mit einer bestimmten kinetischen Energie verlassen kann (siehe Schema Abb. 4.4). Die Entdeckung sowie die richtige Deutung dieser Elektronen gelang im Jahre 1925 Pierre Auger /100/.

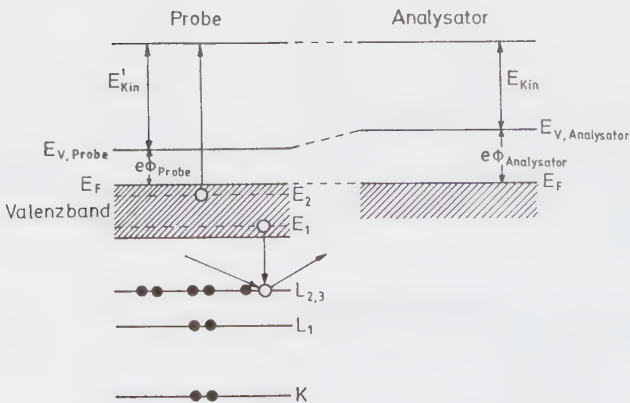


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Augerprozesses.

Im Festkörper haben die Augerelektronen eine mittlere freie Weglänge λ , die durch inelastische Verluste bestimmt wird. Sie werden nach folgendem Gesetz geschwächt:

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda) \quad (30)$$

d steht für die Schichtdicke und λ für die Austrittstiefe der Augerelektronen.

Die Austrittstiefe (Abb. 4.5) geht durch ein Minimum zwischen 60 und 100 eV und läßt sich näherungsweise für Energien oberhalb von 100 eV durch eine $\sqrt{E}$ -Abhängigkeit beschreiben [101]. Da die mittlere freie Weglänge innerhalb weniger Ångström variiert, ist die Augerspektroskopie sehr gut zur Oberflächenanalyse von Kristallen geeignet.

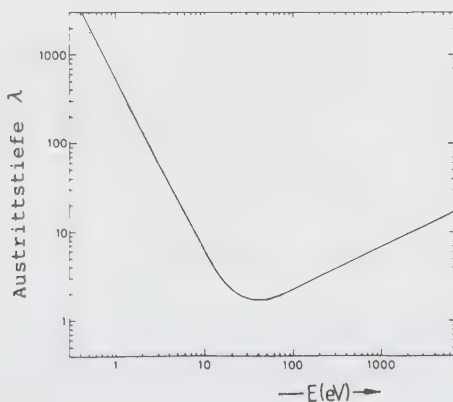


Abb. 4.5: Energieabhängigkeit der Austrittstiefe.

Neben der Bestimmung von Atomsorten können auch Aussagen über Bindungsverhältnisse getroffen werden /102,103/.

Eine theoretische Berechnung von Augerübergängen ist wegen der Kompliziertheit der Vorgänge in der Elektronenhülle mit den heutigen Modellen nicht möglich. Wie vielfältig die AES trotzdem einsetzbar ist, wird in vielen Artikeln beschrieben /104-109/.

In dieser Arbeit wird die Augerspektroskopie zum einen zur Überprüfung der Sauberkeit der verwendeten Oberfläche benutzt, zum anderen zur Bestimmung der Wachstumsmechanismen der aufgedampften Metallfilme.

4.2.2. Unterscheidung der Wachstumsmechanismen

Im Kap. 2.3. wurden die unterschiedlichen Wachstumsarten von aus der Dampfphase aufgebrachten Filmen vorgestellt.

Es hat sich gezeigt, daß jede Wachstumsart mit zunehmender Bedekung der Probe einen charakteristischen Verlauf der Augerelektronenintensitäten aufweist /110/. Wie man Frank-van der Merwe-Stranski-Krastanov- und Volmer-Weber-Wachstum mit Hilfe der Augerspektren unterscheiden kann, soll kurz beschrieben werden.

Schichtwachstum nach Frank-van der Merwe

Im Fall des zweidimensionalen Wachstums sollte sich das Augersignal mit deutlichen Knickpunkten, die jeweils einer Monolage entsprechen /111,112/ ändern. Als Folge der Austrittstiefe wird das Substratsignal schnell auf 0 absinken, während das Adsorbat bald den Sättigungswert erreicht. In der Praxis wird man statt endlicher Knickpunkte eher eine Umhüllende dieser Kurven finden (Abb. 4.6).

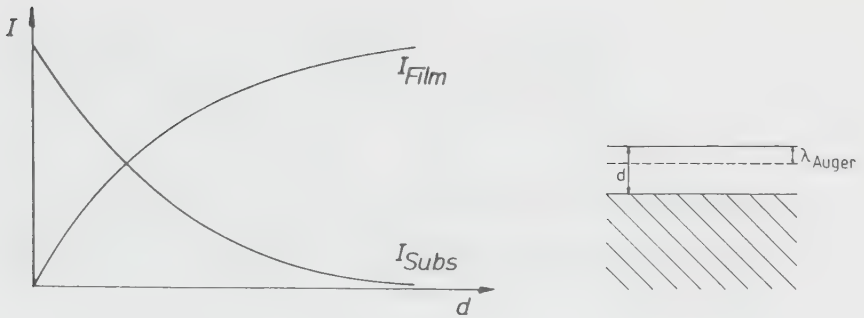


Abb. 4.6: Intensität des Film- und Substrataugerelektronensignals als Funktion der Filmdicke bei Frank-van der Merwe-Wachstum.

Die Augersignalintensität I_{film} bzw. I_{subs} , normiert auf das maximale Signal, ist gegeben durch:

$$I_{film} = I_{0,film} - I_{0,film} \exp(-d/\lambda_{Auger}) \quad (31)$$

Für das Substrat ergibt sich

$$I_{subs} = I_{0,subs} \exp(-d/\lambda_{Auger}) \quad (32)$$

wobei λ_{Auger} die Austrittstiefen der Augerelektronen vom Substrat bzw. Adsorbat sind und d die aktuelle Schichtdicke des Films.

Bei diesen Betrachtungen geht man davon aus, daß der Primärstrom konstant ist und daß sich die Kondensationskoeffizienten während des Aufdampfens nicht ändern.

In einer neueren Arbeit wird ein Modell vorgeschlagen, welches das Modell von Gallon /111/ weiterführt. Danach sollen die Wachstumsarten eher von den Bindungsenergien als von den Oberflächenenergien abhängen /113-115/.

Inselwachstum auf Zwischenschicht nach Stranski-Krastanov

Bei diesem Wachstumsmechanismus sollten sich die Augerintensitäten nach /116/ wie folgt verhalten:

$$\text{Zwischenschicht:} \quad I_{\text{film}} = CN_1\theta \quad (33)$$

$$I_{\text{subs}} = I_{O,\text{subs}} - I_{O,\text{subs}} \theta \exp(d/\lambda_{\text{Auger}}) \quad (34)$$

Bildung dreidimensionaler Inseln:

$$I_{\text{film}} = CN_1 + CN_1\lambda_{\text{Auger}} N\pi r^2/4\Omega(1 - \exp(-h/\lambda_{\text{Auger}}))1/(N_1-1) \quad (35)$$

$$I_{\text{subs}} = I_{1,\text{subs}} - I_{1,\text{subs}}(N\pi r^2/4)(1 - \exp(-h/\lambda_{\text{Auger}})) \quad (36)$$

wobei $I_{1,\text{subs}}$ die Augerintensität des Substrates bei $\theta=1$ ist.

Es bedeuten: N_1 = Anzahl der Atome/cm² der Zwischenschicht

C = Konstante

N = Anzahl der Atome/cm²

h = Höhe der Inseln

r = Durchmesser der Inseln

θ = Bedeckung in Monolagen

Ω = Atomvolumen

Unter der Annahme zylinderförmiger Inseln und der auch für das Wachstum nach FvdM gültigen Absorptionsgesetzen, wächst die Augerintensität nach dem Knick linear an (Abb. 4.7).

Nach /116/ lassen sich aus dem Verhältnis der Steigungen $dI/d\theta$ vor und nach dem Knick unter gewissen Annahmen Aussagen bezüglich der Inseldichten machen.

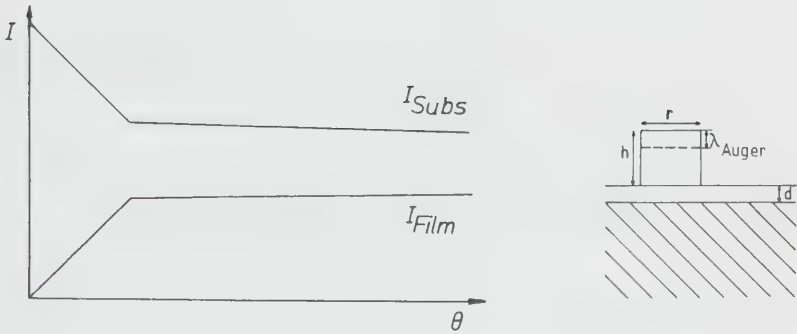


Abb. 4.7: Intensität des Film- und Substrataugerelektronensignals als Funktion der Filmdicke bei Stranski-Krastanov-Wachstum.

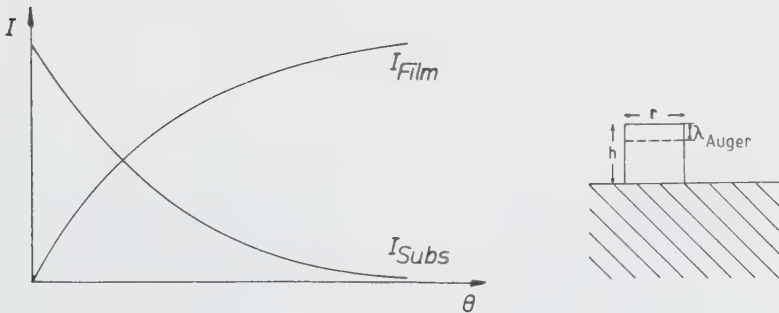


Abb. 4.8: Intensität des Film- und Substrataugerelektronensignals als Funktion der Filmdicke bei Volmer-Weber-Wachstum.

Inselwachstum nach Volmer Weber

Abb. 4.8 zeigt die Abhängigkeit der Augersignalintensität bei VW-Wachstum. Charakteristisch sind die nur schwachen Änderungen mit zunehmender Bedeckung. Es gilt:

$$I_{\text{film}} = C \lambda_{\text{Auger}} (N \pi r^2 / 4 \Omega) (1 - \exp(-h / \lambda_{\text{Auger}})) \quad (37)$$

$$I_{\text{subs}} = I_{\text{O,subs}} - I_{\text{O,subs}} (N \pi r^2 / 4) (1 - \exp(-h / \lambda_{\text{Auger}})) \quad (38)$$

Die vorkommenden Formelzeichen entsprechen denen von Gleichung (35) und (36).

5. (111)orientierte Kupferfilme auf Si(111)

5.1. Vorbemerkung

Sieht man die Oberfläche eines Kristalls in Folge des abrupten Abbrechens der Periodizität als eine Defektstelle an, dann wird es verständlich, daß sich die Atome in irgendeiner Form umlagern werden, um Positionen einzunehmen, die der neuen Lage angepaßt und für sie energetisch günstiger sind (Abb. 5.1).

Diese atomaren Umordnungen können mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen erkannt werden und es hat sich gezeigt, daß man saubere Oberflächen im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen kann.

Zur einen Gruppe gehören diejenigen Materialien, bei denen sich die Umordnung auf eine Vergrößerung des Abstandes der Atomlagen senkrecht zur Oberfläche beschränkt. Die Symmetrie parallel zur Oberfläche bleibt erhalten, d.h. die Oberflächenstruktur stimmt mit der Struktur im Volumen überein. In diesem Fall spricht man von **Relaxation** (Abb. 5.1b).

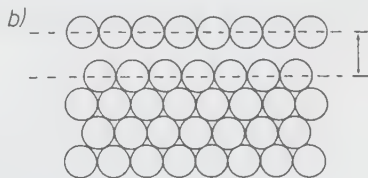
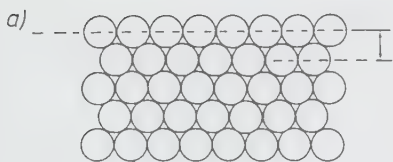


Abb. 5.1a: Oberfläche ohne Umlagerung.

Abb. 5.1b: Oberflächenumlagerung durch Relaxation.

Eine größere Störung liegt vor, wenn sich die Atome der obersten Netzebenen so umlagern, daß eine völlig neue Symmetrie im Vergleich zum Volumen entsteht. Dann spricht man von einer **Rekonstruktion** (Abb. 5.1c).

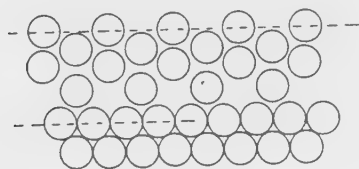


Abb. 5.1c: Änderung der Oberflächensymmetrie durch Rekonstruktion.

Eine Rekonstruktion wird immer einen Einfluß haben auf die Eigenschaften des Kristalls, die strukturempfindlich sind, z. B. atomare Schwingungen, chemische Reaktivität, optisches und elektrisches Verhalten.

Eine besonders ausgeprägte Tendenz zur Rekonstruktion der Oberfläche zeigen kovalent gebundene Kristalle wie Silicium.

Silicium kristallisiert im Diamantgitter (Abb. 5.2), wobei einige Gitterplätze durch Fremdatome substituiert sein können.

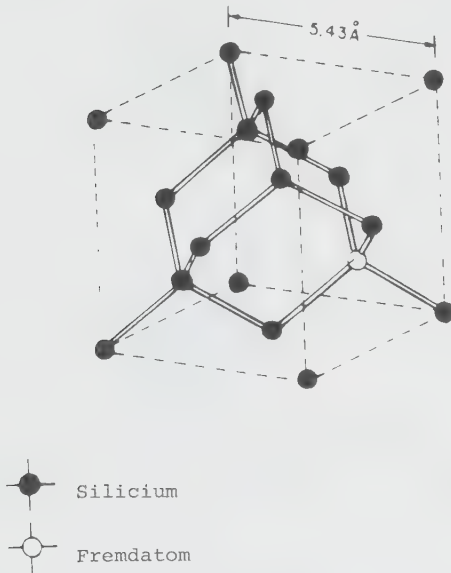


Abb. 5.2: Kristallstruktur von Silicium.

Die niedrig indizierten Oberflächen des Siliciums, die in dieser Arbeit verwendet wurden, zeigt Abb. 5.3.

Bei den entsprechenden Kapiteln wird jeweils auf die Überstrukturen sowie die in der Literatur diskutierten Strukturmodelle eingegangen.

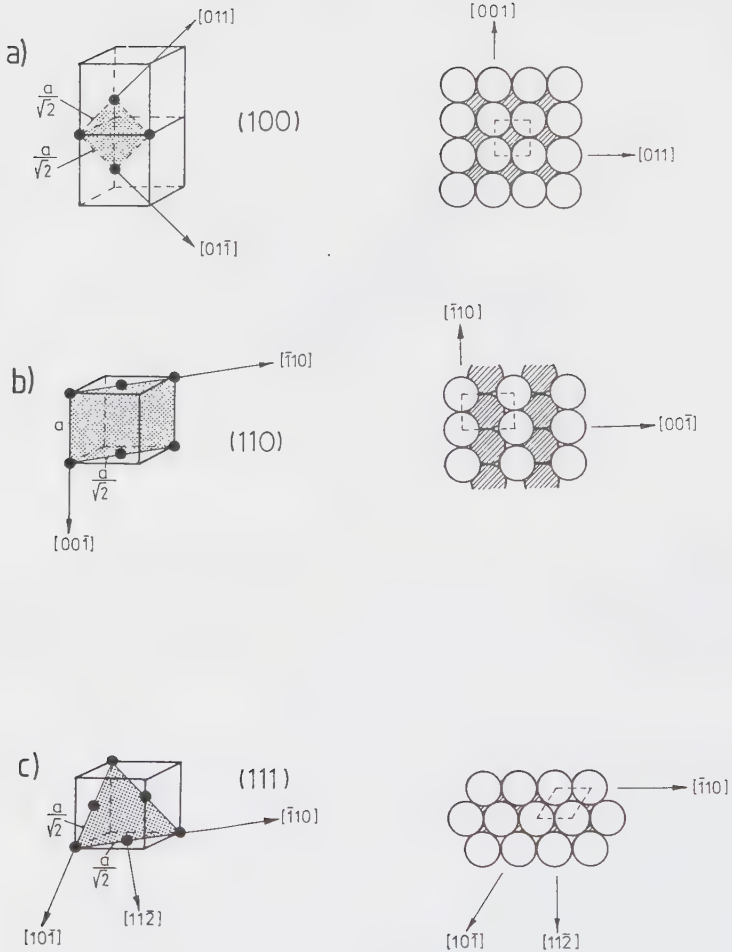


Abb. 5.3a-c: Niedrig indizierte Schnittflächen des Siliciums und entsprechende Anordnung der Atome an der Oberfläche (ohne Umlagerung).

Rekonstruktionen und Strukturmodelle von Silicium(111)

Eine saubere Silicium(111)-Oberfläche wird bei Raumtemperatur entweder eine Si(111)7x7-Überstruktur ausbilden oder, wenn die Fläche durch Spalten im UHV erzeugt wurde, eine Si(111)2x1.

Die stabile 7x7-Rekonstruktion wird immer erreicht, wenn man Siliciumkristalle bei hohen Temperaturen glüht. Denn auch die metastabile 2x1 wandelt sich irreversibel in die 7x7 um, wenn man den Kristall auf über 200°C erhitzt /117-119/.

Die Silicium(111)7x7-Struktur ist im Bereich von 40 bis 1140 K stabil/120-122/. Bei höheren Temperaturen bildet sich eine Silicium(111)1x1-Oberfläche aus, die sich beim Abkühlen reversibel in die 7x7 umwandelt, vorausgesetzt, daß eine saubere Oberfläche vorliegt.

Sind auf der Oberfläche noch Kohlenstoff und Sauerstoff als Verunreinigungen enthalten, ist bei Raumtemperatur eine schwach ausgebildete 1x1 zu sehen. Erhält man andere Rekonstruktionen als die eben erwähnten, so muß auf der Oberfläche eine gewisse Menge an Fremdatomen vorliegen, z.B. wird eine Si(111) $\sqrt{19}$ -Überstruktur durch Spuren von Nickel induziert.

Während gesichert ist, daß dem sauberen Si(111) eine 7x7-Überstruktur zukommt, existieren mehrere Modelle bezüglich der Anordnung der Atome /123/.

Die Defektmodelle, zu denen das "vacancy"-Modell von Lander und Morrison /124/ und das "adatom"-Modell von Harrison /125/ gehören, betrachten lediglich die oberste Lage und berücksichtigen einmal Fehlstellen/124/, zum anderen zusätzliche Atome/125/. Eine Reihe von Beobachtungen konnte mit diesen Modellen aber nicht geklärt werden, so daß man dazu überging, Umwandlungen der Atome im Volumen zu berücksichtigen.

Dazu gehört das "rippled surface"-Modell von Levine/126-128/. Zugrunde liegt eine kinematische Analyse der LEED-Intensitäten der Überstrukturreflexe (wegen der großen Einheitszelle des Siliciums ist eine dynamische Berechnung kaum möglich). Die Anpassung dieses Modells ist trotz der Beschränkung auf eine Einfachstreuung recht gut (Abb. 5.4).

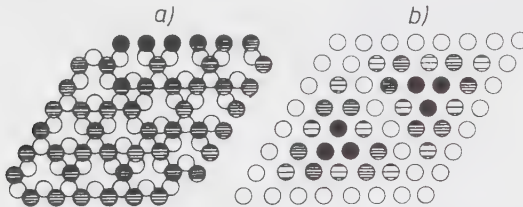


Abb. 5.4: Schematische Darstellung der obersten Atomlagen der Si(111) 7x7-Oberfläche.

a) "vacancy"-Modell nach /124/

b) "rippled surface"-Modell nach /126/.

Die Dichte der Schraffur ist proportional zur Höhenlage der Atome.

Ein Modell, das auch mit Ergebnissen aus winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen übereinstimmt, ist das "buckled-surface"-Modell von Chadi /129/. Darin kommt man zu der Annahme, daß durch die Rekonstruktion eine wellenförmige Umordnung der Oberflächenatome gegeben ist. Man berechnet die Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage durch Betrachtung der elastischen Energie unter Minimalisierung der Gesamtenergie. So entsteht eine Oberfläche mit ringförmig angeordneten Atomen. Die angehobenen sind dabei negativ geladen, die abgesenkten positiv (Abb. 5.5a).

Dieses Modell gibt die in den Bildern beobachteten Symmetrien wieder.

Zuletzt soll noch das Modell von McRae erwähnt werden /130/. Er schlägt ein Modell vor, bei dem in der Einheitszelle 21 Atome aus der ersten Schicht Inseln aufbauen. Das Modell kann alle Beobachtungen bezüglich der Intensitätsschwankungen im LEED-Bild erklären (Abb. 5.5b).

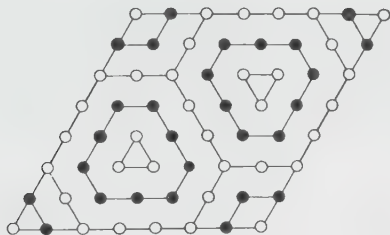


Abb. 5.5a: "buckled-surface"-Modell nach Chadi /129/.

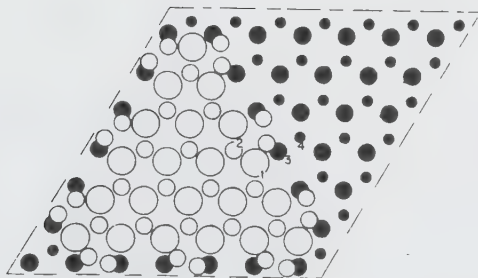


Abb. 5.5b: Schematische Darstellung der obersten Atomlagen der Si(111)7x7-Oberfläche nach /130/.

5.2. Substrat- und Filmpräparation

Die Oberfläche des Siliciums wurde vor Beginn des Kupferaufdampfens mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie auf Verunreinigungen untersucht.

Nimmt man das Spektrum eines frisch eingesetzten Kristalles auf, zeigen sich neben einem relativ kleinen Si-Peak hauptsächlich Kohlenstoff und Sauerstoff (Abb. 5.6). Beobachtet werden jeweils die Signale Si $L_{2,3}$ VV(92eV), C KVV(272eV) und O KVV(510eV).

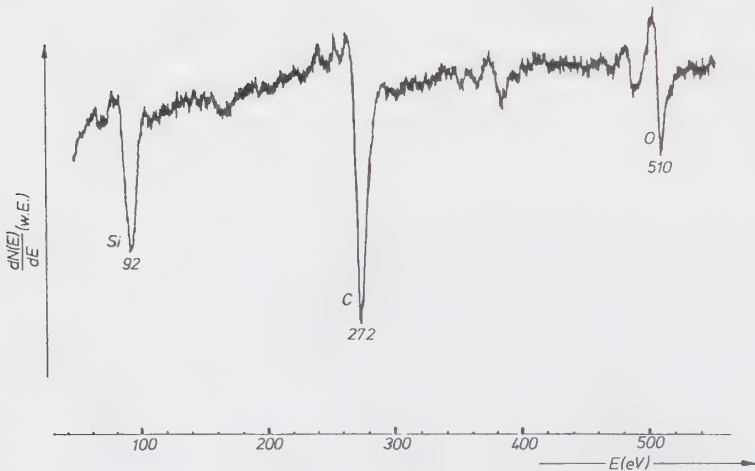


Abb. 5.6: Augerelektronenspektrum eines Si(111)-Kristalles vor dem Reinigungsprozeß.

Um die Si-Einkristalle von diesen Verunreinigungen zu befreien, werden sie bei 1400K gegläht. Während die Oberfläche schon bei 1100K keinen Sauerstoff mehr aufweist (Abb. 5.7), kann der Kohlenstoff nur bei höheren Temperaturen entfernt werden /131/.

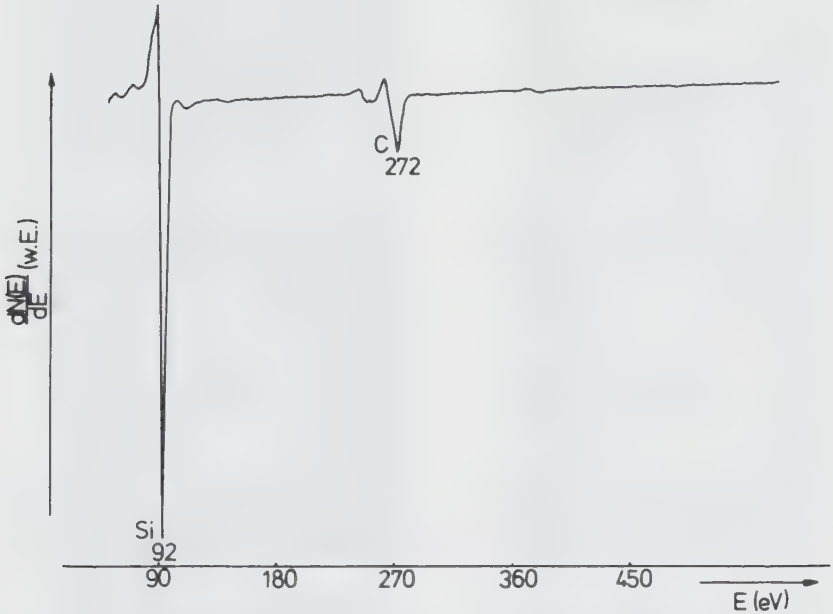


Abb. 5.7: Augerelektrenenspektrum eines Si(111)-Kristalles nach dem Glühen bei 1100K.

Der Reinigungsprozeß wurde dann beendet, wenn die Augerelektrenenintensitäten des Kohlenstoffs unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers lagen (Abb. 5.8).

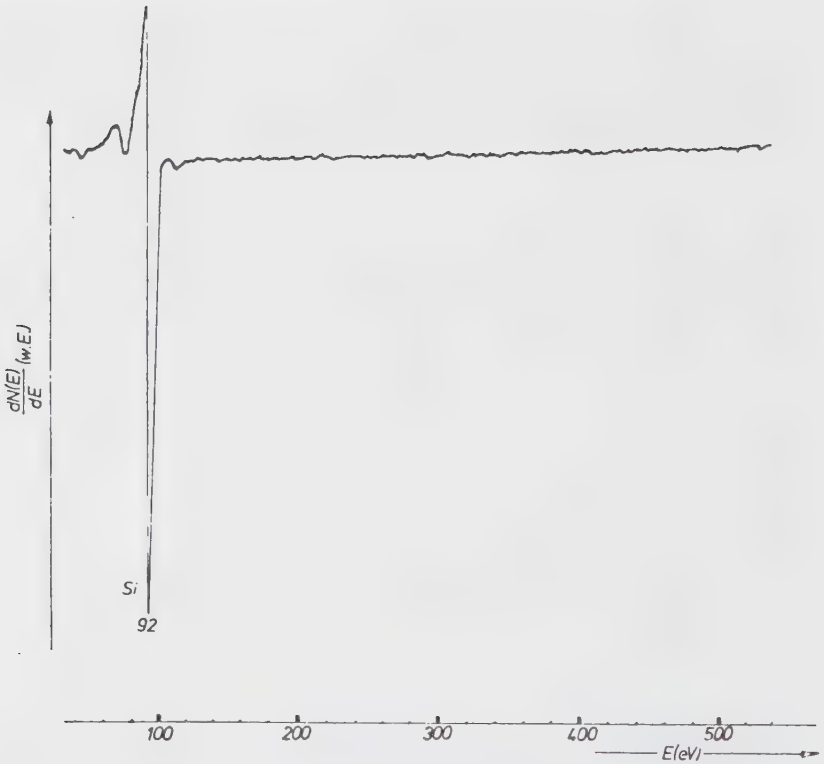


Abb. 5.8: Augerelektronenspektrum einer sauberen Si(111)-Oberfläche.

In Abbildung 5.9 sind die entsprechenden LEED-Aufnahmen der sauberen Si(111)7x7-Oberfläche zu sehen, aufgenommen bei verschiedenen Primärenergien. Auffällig sind die Intensitätsänderungen der einzelnen Reflexe in Abhängigkeit von der Energie.

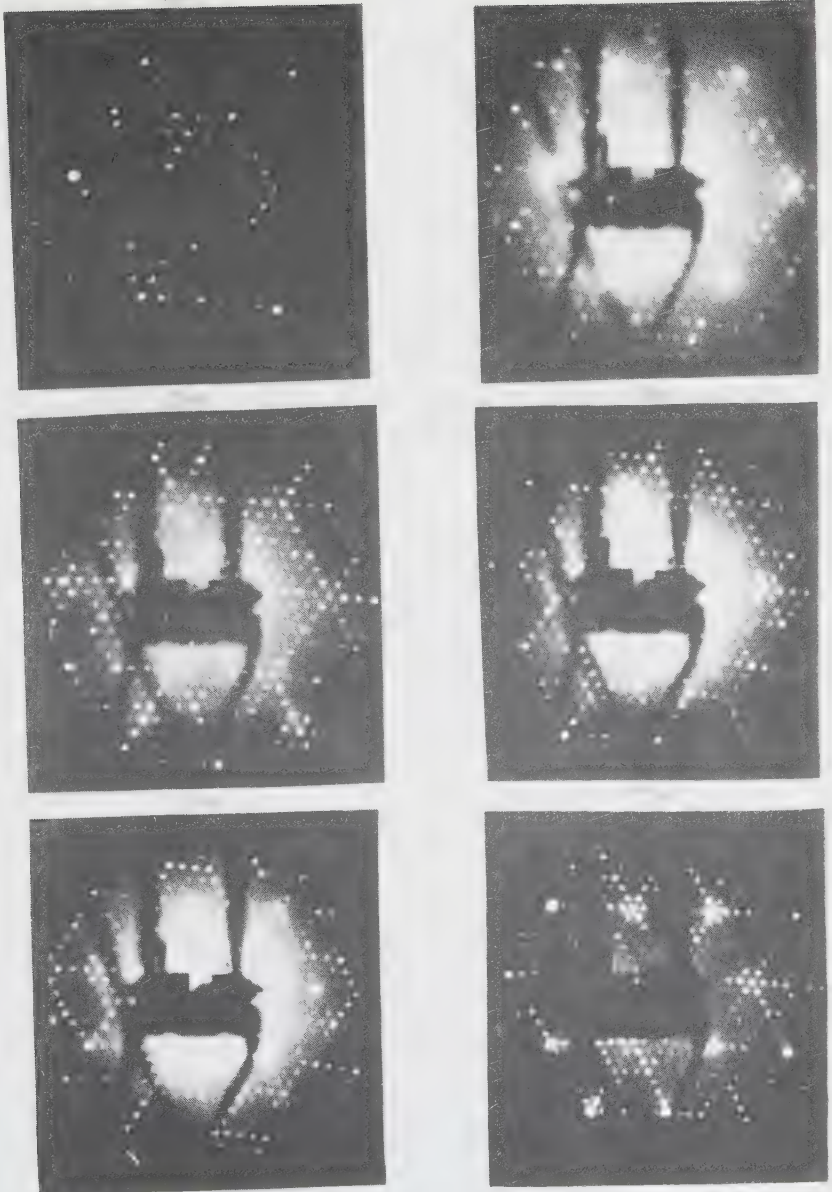


Abb. 5.9: LEED-Aufnahmen der sauberen Si(111)7x7-Oberfläche bei verschiedenen Primärenergien.

Auf die so präparierte Unterlage wird bei Raumtemperatur ein Kupferfilm aufgebracht, die Aufdampfgeschwindigkeit beträgt etwa 15 Ångström pro Minute. Abbildung 5.10a zeigt ein typisches Beispiel eines Augerspektrums von einem Kupferfilm, aufgenommen mit der integralen Kanone.

Die Übergänge bei 60eV und 105eV gehören zu den sogenannten Coster-Kronig Übergängen. Die Aufspaltung des Kupferpeaks /132/ ist bei einer Modulation von 5 Volt nicht zu beobachten. Erst bei einer Spannung kleiner als ein Volt splittet der Peak auf. Diese Aufspaltung wird darauf zurückgeführt, daß Elektronen aus den eng benachbarten Energieniveaus M_2 und M_3 beteiligt sind. Die hoch-energetischen Peaks entstehen durch LMM-Übergänge (siehe Tabelle 2) /133,134/.

$M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$	60 eV
$M_1M_{4,5}M_{4,5}$	105 eV
$L_3M_{2,3}M_{2,3}$	776 eV
$L_3M_{2,3}M_{4,5}$	840 eV
$L_2M_{2,3}M_{4,5}$	849 eV
$L_3M_{4,5}M_{4,5}$	920 eV
$L_2M_{4,5}M_{4,5}$	940 eV

Tab. 2: Augerelektronenübergänge im Kupfer /133/.

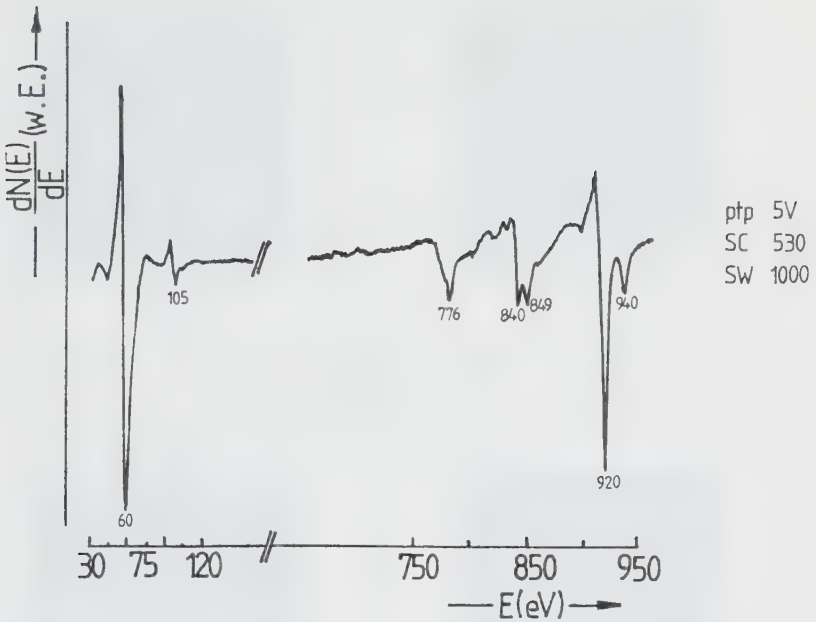


Abb. 5.10a: Augerelektronenspektrum von Kupfer.

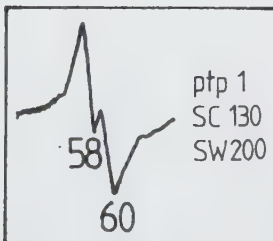
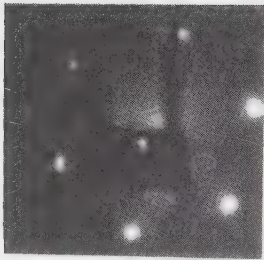


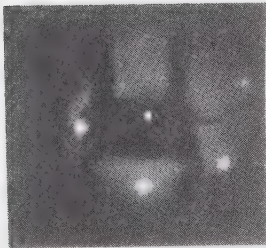
Abb. 5.10b: Aufspaltung des Kupfer-60eV-Peaks bei niedriger Modulationsspannung.



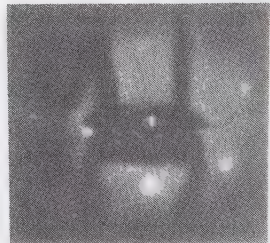
120eV



140eV



170eV



190eV

Abb. 5.11: LEED-Aufnahmen von einem (111)-orientierten Kupferfilm auf Si(111)7x7 bei verschiedenen Primärenergien.

Das LEED-Bild der Kupferoberfläche zeigt eine 1×1 -Struktur (Abb. 5.11). Die Reflexe sind relativ intensitätsstark und scharf, was auf einen ziemlich gut geordneten Film schließen läßt. Statt einer dreizähligen Symmetrie, wie es von der (111)-Oberfläche eines kubisch-flächenzentrierten Einkristalles zu erwarten wäre, ist eine sechszählige zu beobachten.

Diese Sechszähligkeit rührt von Zwillingsstapelfehlern her /153/. Während des Wachstumsprozesses kommt es zu einer Abweichung von der bei kubisch flächenzentrierten Kristallen normalen Stapelfrequenz ABCABCAB...(Abb. 5.12).

Überstrukturreflexe sind nicht zu beobachten. Um Aussagen über die Oberfläche machen zu können, muß man das LEED-Bild der Kupferoberfläche bei verschiedenen Energien aufnehmen (I/V-Kurve).

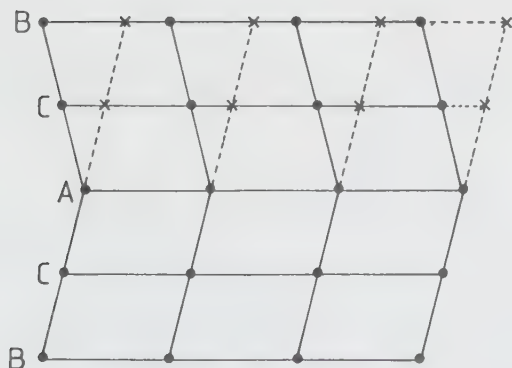


Abb. 5.12: Zwillingsstapelfehler.

5.3. SPA-LEED-Meßergebnisse

Es werden etwa 40 Aufnahmen in einem Energiebereich von 50 bis 180eV gemacht. Ein Reflex, in diesem Fall der 10-Reflex, wird dann mit dem Densitometer vermessen. Abb. 5.13a zeigt, auf welchem Weg der Reflex abgefahren worden ist. Man erhält ein Reflexprofil wie in Abb. 5.13b gezeigt. Dieses Profil muss noch bezüglich des Untergrunds korrigiert werden. Dazu wird neben jedem Reflex in geeigneter Weise der Untergrund vermessen und dann abgezogen (Abb. 5.13c). Von diesen korrigierten Profilen kann die Halbwertsbreite bestimmt und in den entsprechenden Beugungswinkel umgerechnet werden.

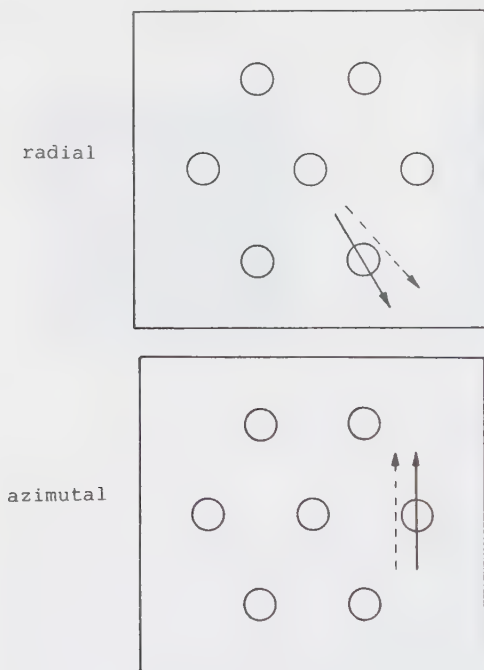


Abb. 5.13a: Schematische Darstellung des LEED-Bildes von Cu(111) 1x1.

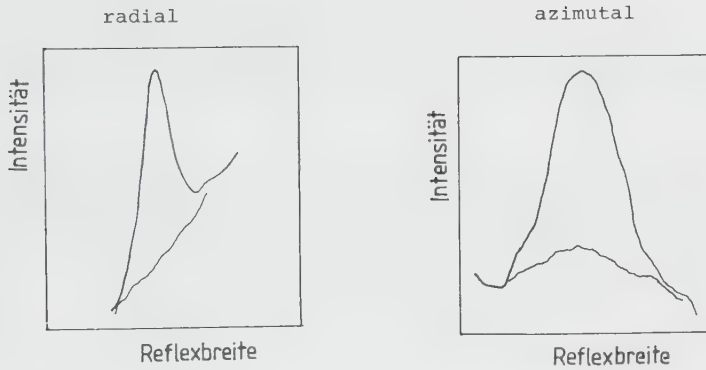


Abb. 5.13b: Reflexprofil.

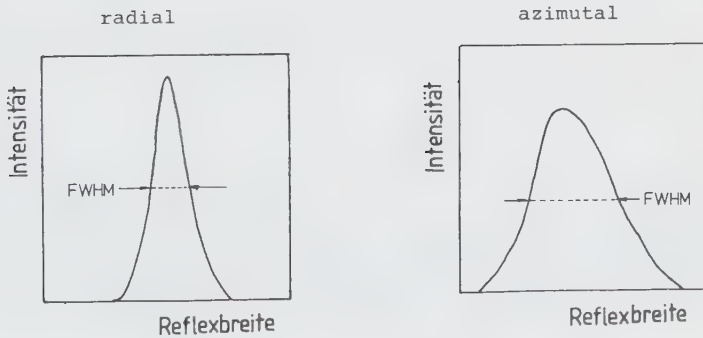


Abb. 5.13c: Untergrundkorrigiertes Reflexprofil.

Abb. 5.14 zeigt die Halbwertsbreiten des 10-Reflexes in Abhängigkeit von der Energie. Ebenfalls eingezeichnet ist die instrumentelle Funktion für das hierfür verwendete LEED-Gerät. Sie entspricht den Verbreiterungen, die bei einer perfekten Oberfläche gemessen werden.

Die instrumentelle Funktion wurde durch Ausmessen des 10-Reflexes einer Si(111)-Oberfläche erhalten. Da diese Oberfläche selbst noch Defekte enthalten kann, ist die so gemessene Funktion als eine obere Grenze der wahren Funktion anzusehen.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

Qualitativ gesehen sind die Profile der Kupferreflexe immer breiter, als es durch die instrumentelle Verbreiterung erlaubt wäre. Die Halbwertsbreiten variieren zwar innerhalb der experimentellen Genauigkeit mit der Energie, zeigen aber kein periodisches Verbreitern und Verengen, was auf Stufen an der Oberfläche deuten würde. Die Verbreiterung muß deshalb auf andere Defekte zurückgeführt werden, möglicherweise sogar auf eine Kombination von Defekten. Diskutiert werden müssen zum einen Verbreiterungen, die auf eine endliche Kristallitgröße zurückzuführen sind, Spannungen an der Oberfläche, die eventuell vom Wachstumsprozess herrühren sowie eine Mosaikstruktur.

Der Grad der Verbreiterung in Abhängigkeit von einer endlichen Kristallitgröße sollte weder von der Beugungsordnung noch von der Energie abhängig sein. Dagegen wird bei einer Verbreiterung auf Grund statistisch auftretender Spannungen eine Abhängigkeit von der Beugungsordnung zu erwarten sein. Bei dieser Messung konnte eine solche Abhängigkeit aber nicht festgestellt werden.

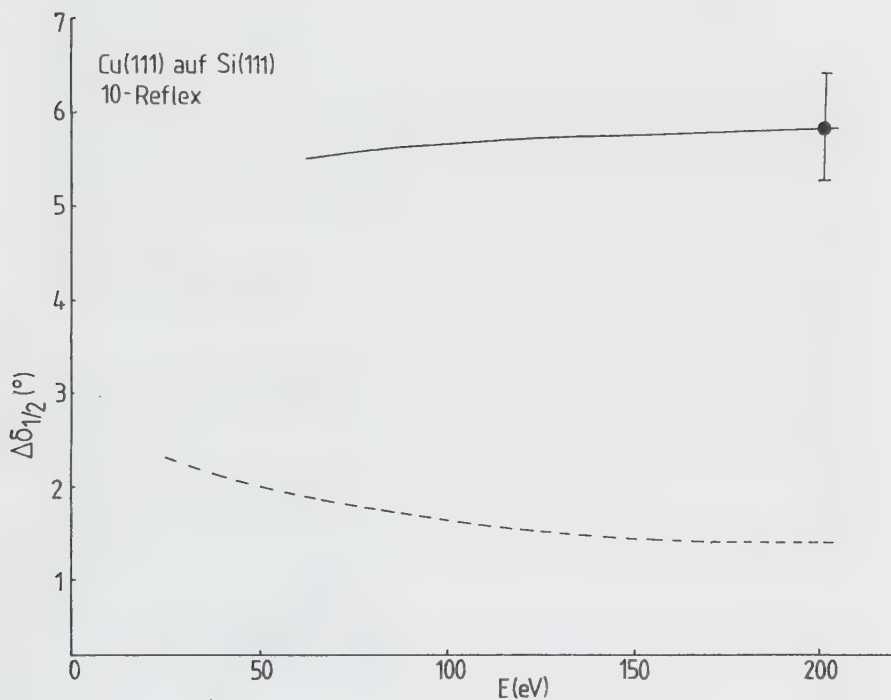


Abb. 5.14: Halbwertsbreite $\Delta\delta_{1/2}$ des 10-Reflexes in Abhängigkeit von der Energie. Die gestrichelte Kurve entspricht der instrumentellen Funktion.

Zur Deutung der gemessenen Verbreiterung sind also zu diskutieren:

1. Eine endliche Kristallitgröße und
2. eine Mosaikstruktur.

Um diese beiden Effekte weiter zu trennen, werden die bedampften Kristalle zusätzlich in die Halterung eines Texturanalysators eingesetzt /135/. Die radiale Halbwertsbreite wurde zu 2° bestimmt, was zeigt, daß es sich bei diesem Film um einen guten Einkristallfilm handelt, der ohne große Kristallitverkipnungen aufgewachsen ist. Abb. 5.15 zeigt das entsprechende azimutale Reflexprofil, bei dem eine Halbwertsbreite von 2.3° abgelesen wird. Vergleicht man diese Werte mit denjenigen aus Abb. 5.14, so wird deutlich, daß die durch das Texturprofil charakterisierte Mosaikstruktur die im LEED-Bild beobachtete Verbreiterung nicht vollständig zu erklären vermag. Man muß also davon ausgehen, daß beide Effekte zur Verbreiterung beitragen.

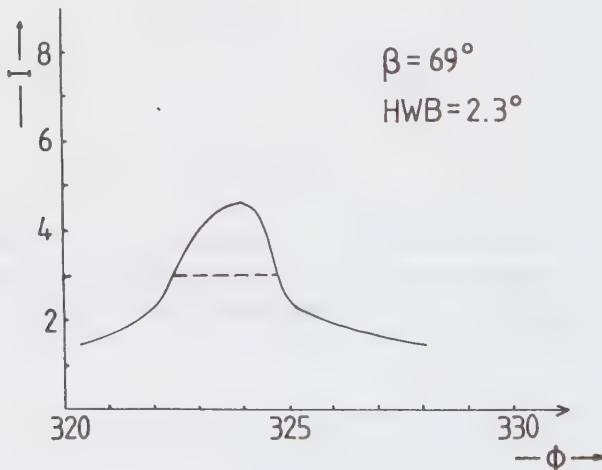


Abb. 5.15: Texturprofil eines Cu(111)-Filmes auf einer Si(111)-Unterlage.

6. (111)-orientierte Kupferfilme auf Si(110)

6.1. Vorbemerkung

Lange Zeit konnte nicht geklärt werden, welche Überstruktur der sauberen Si(110)-Oberfläche zuzuordnen wäre. Jona /136/ berichtet von neun verschiedenen Überstrukturen, allerdings konnte keine davon unter reproduzierbaren Bedingungen hergestellt werden. Erst Olshanetskii /137/ konnte zur Klärung der Frage beitragen. Wie bei Si(111) fand er verschiedene Existenzbereiche der einzelnen Überstrukturen. Bei sauberer Oberfläche sollte sich eine 4x5 Struktur ausbilden, wenn die Kristalle langsam abgekühlt werden. Andernfalls kann man auch die beiden anderen Überstrukturen beobachten, da diese durch schnelles Abkühlen quasi eingefroren werden. Sind auf der Oberfläche noch Fehlstellen vorhanden, kann man nur die 5x1-Struktur sehen.

Auch bei der (110)-Oberfläche ist die Anordnung der Atome noch nicht vollständig geklärt. Es existieren wieder mehrere Modelle, wobei Versuche mit H_2 -Adsorption darauf hindeuten, daß die Umordnung auf eine Relaxation der Oberflächenatome zurückzuführen ist /138 ,139/.

6.2. Substrat- und Filmpräparation

Die Sauberkeit des Substrates wurde wieder mit der Augerelektrovenspektroskopie überprüft. Der Reinigungsprozess wurde eingestellt, wenn kein Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden konnte. Im LEED-Bild zeigt sich eine 4x5-Überstruktur.

Auf die so präparierte Unterlage wird bei Raumtemperatur ein Kupferfilm aufgedampft, die Aufdampfgeschwindigkeit liegt bei etwa 15 Å pro Minute. Das Augerspektrum entspricht dem aus Abb. 5.6.

Dagegen sind im LEED-Bild große Unterschiede festzustellen. Der Film ist zwar noch einkristallin, aber die Reflexe sind intensitätsschwach und gegenüber den Reflexen des Kupferfilms auf der Si(111)-Oberfläche sehr stark verbreitert, wobei besonders eine azimutale Verbreiterung ins Auge fällt (Abb. 6.1).

6.3. SPA-LEED-Messungen

Die LEED-Bilder werden wieder in Abhängigkeit von der Energie aufgenommen und mit dem Densitometer vermessen. Die Halbwertsbreite wird in bekannter Weise aufgetragen.

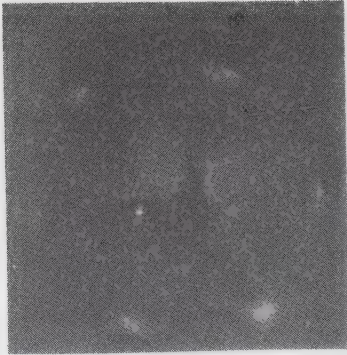
6.4. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 6.2 ist die Abhängigkeit der Halbwertsbreiten von der Energie dargestellt. Die instrumentelle Funktion ist ebenfalls mit eingezeichnet.

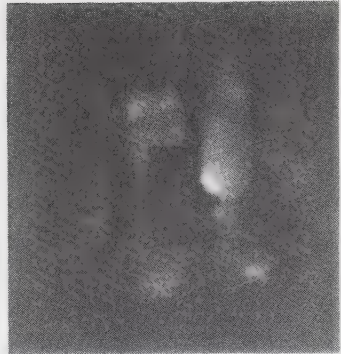
Die Profile der Kupferreflexe sind wesentlich breiter, als im Fall des Kupferfilmes auf der Si(111)-Unterlage. Regelmäßige oder auch unregelmäßige Stufen als Gründe für die Verbreiterung können auch hier sofort ausgeschlossen werden. Da die Beugungsordnungen ebenfalls keine Abhängigkeit von der Energie zeigen, werden Spannungen in der Oberfläche nicht zur Verbreiterung beitragen.

So müssen auch in diesem Fall eine Mosaikstruktur und eine endliche Teilchengröße für die Verbreiterung verantwortlich sein.

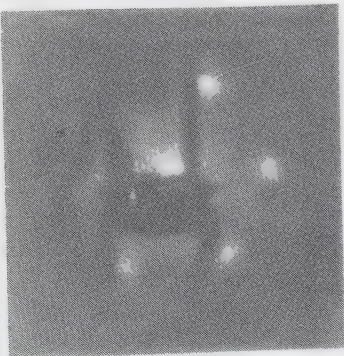
120eV



140eV



170eV



190eV

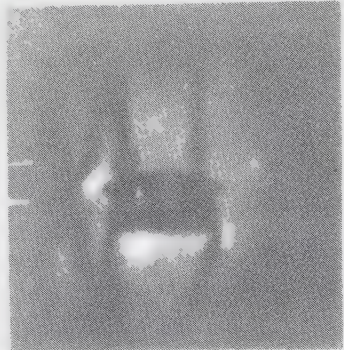


Abb. 6.1.: LEED-Aufnahmen von einer Cu(111)-Oberfläche bei verschiedenen Primärenergien. Die Unterlage ist ein Si(110)-Kristall.

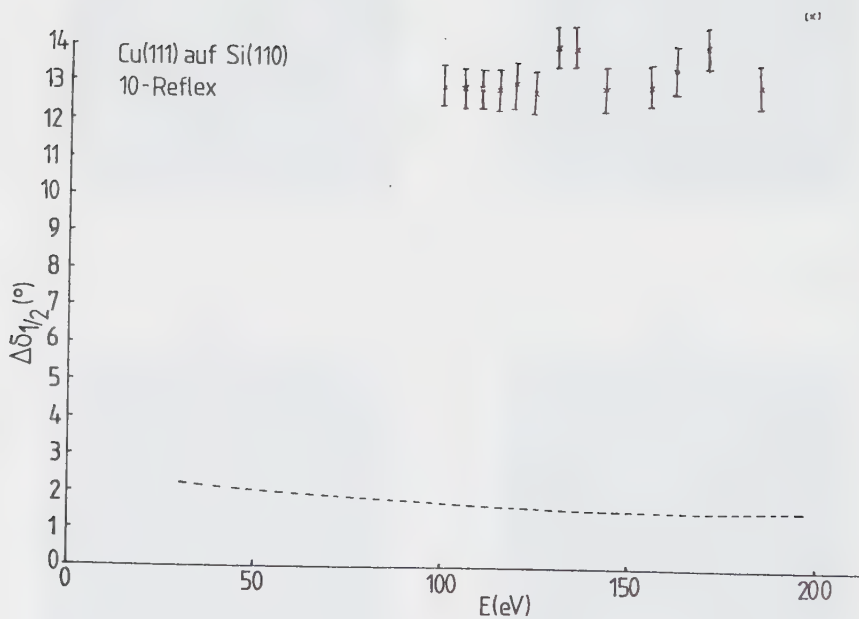


Abb. 6.2: Halbwertsbreite $\Delta\delta_{1/2}$ des 10-Reflexes eines Cu(111)-Filmes auf einem Si(110)-Substrat in Abhängigkeit von der Energie. Die gestrichelte Kurve entspricht der instrumentellen Funktion.

Nach dem Ausbau aus der Beugungskammer wurde auch dieser Film im Texturanalysator vermessen und es zeigte sich eine radiale Halbwertsbreite von 39° . Die azimuthale Verbreiterung ist weitaus stärker als die radiale. Abb. 6.3 zeigt das Reflexprofil.

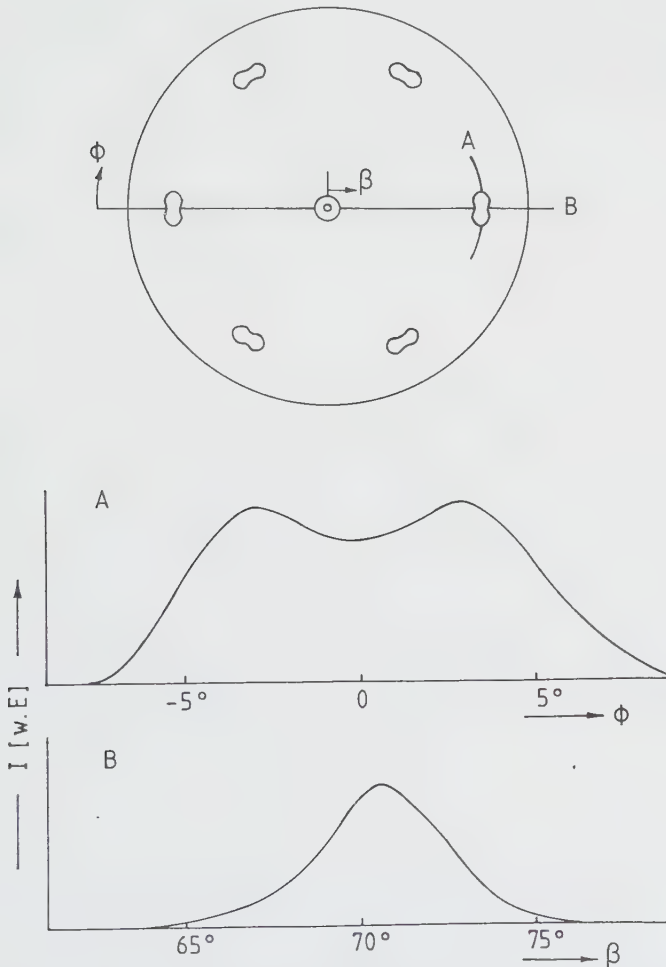


Abb. 6.3: Polfigur und Texturprofil eines Cu(111)-Filmes auf einem Si(110)-Kristall.

Die Verbreiterung im LEED ist um $\sim 9^\circ$ größer als die mit dem Texturanalysator gemessene. Das weist darauf hin, daß neben Defekten, die sich aus dem Volumen bis an die Oberfläche fortgesetzt haben, weitere spezifische Oberflächenfehler vorliegen müssen. Wie schon bei dem (111)-orientierten Film diskutiert, reicht also eine Mosaikstruktur zur Erklärung der gemessenen Effekte allein nicht aus, es müssen vielmehr auch Verbreiterungen auf Grund der geringen Teilchenabmessungen eine wichtige Rolle spielen. Interessanterweise äußert sich die Teilchenverbreiterung auch darin, daß Reflexe höherer Ordnung neben dem Untergrund nicht mehr nachzuweisen sind. Bei ungestörten, glatten Oberflächen wären diese dagegen noch deutlich sichtbar (vergl. z.B. Abb. 8.8)

7. Messungen an Kupferfilmen auf Si(100)

Vorbemerkung

Im Laufe der Jahre hat sich die Si(100)2x1-Überstruktur als die zur sauberen Oberfläche zugehörige Überstruktur herausgestellt. Erstaunlicherweise wurde diese Überstruktur schon im Jahre 1959 gefunden /140 /, ist dann anscheinend zunächst widerlegt worden /124,125/, in den folgenden Jahren aber doch immer wieder bestätigt worden /141,142/.

Die Si(100)2x1-Rekonstruktion stellt eine thermodynamisch günstige atomare Anordnung dar, wie die hohe thermische Stabilität bis zu 1160° C beweist /143/. Im Gegensatz zur Si(111) oder Si(110) zeigt die (100) keine reversiblen oder irreversiblen Umwandlungen.

Auch für die Si(100)2x1-Oberfläche existieren mehrere Modelle zur Oberflächenanordnung (Abb. 7.1). Im "conjugated chain"-Modell wird die Überstruktur mit einer planaren Zick-Zack Anordnung der obersten Atomlage erklärt /144/. Nachdem auch hier ein "vacancy"-Modell diskutiert worden ist /145,146/, konnte ein Dimer-Modell /147/ in der verbesserten Form von Appelbaum und Hamann /148/, die auch die unteren Atomlagen berücksichtigt haben, Übereinstimmung mit aus anderen Meßmethoden gewonnenen Ergebnissen bringen. Die Berechnungen dieser Autoren beruhen auf einer Rekonstruktion durch Dimerenbildung in der ersten und durch eine Spannungszunahme in den folgenden Lagen. Auch aus energetischer Sicht ist dieses Modell das günstigste /149-152/.

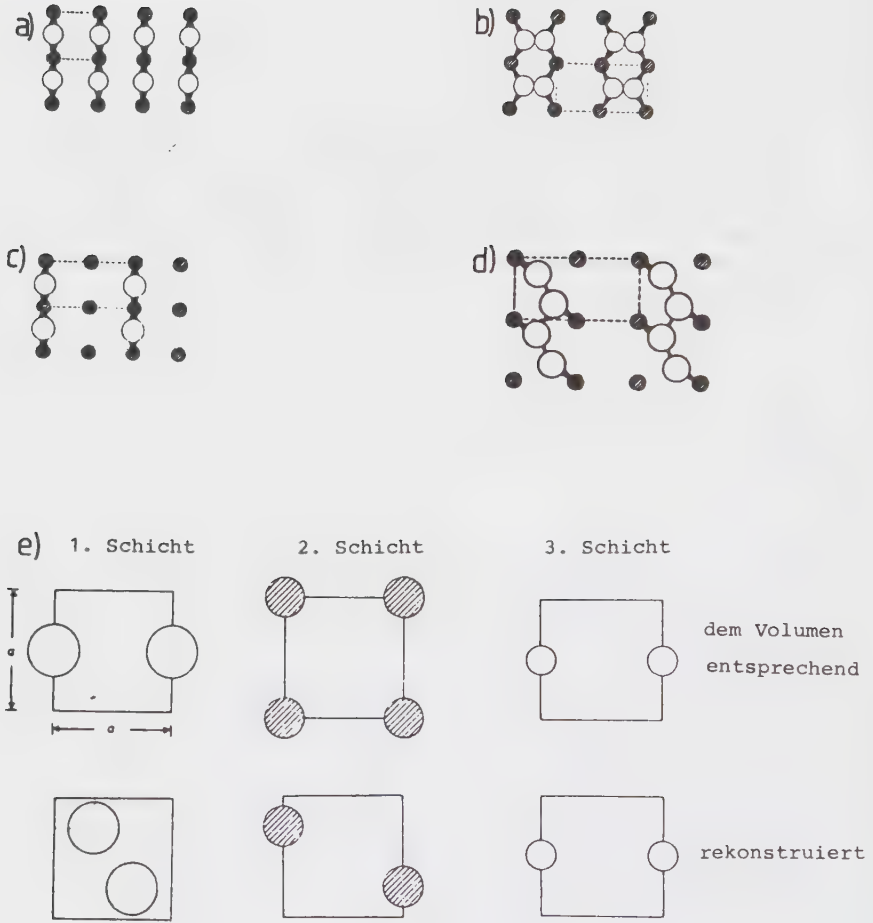


Abb. 7.1: Oberflächenrekonstruktionen der Si(100)2x1-Fläche
a) dem Volumen entsprechend
b) Dimer Modell /147/
c) "vacancy" Modell /145,146/
d) und e) "conjugated chain"-Modell /144/.

Präparation des Silicium(100)

Das Substrat wurde vor dem Aufdampfen mit Hilfe der Augerspektroskopie auf Verunreinigungen geprüft. Die saubere Oberfläche zeigt im LEED-Bild eine 2×1 -Rekonstruktion. Abb. 7.2 zeigt eine schematische Darstellung des reziproken Gitters.

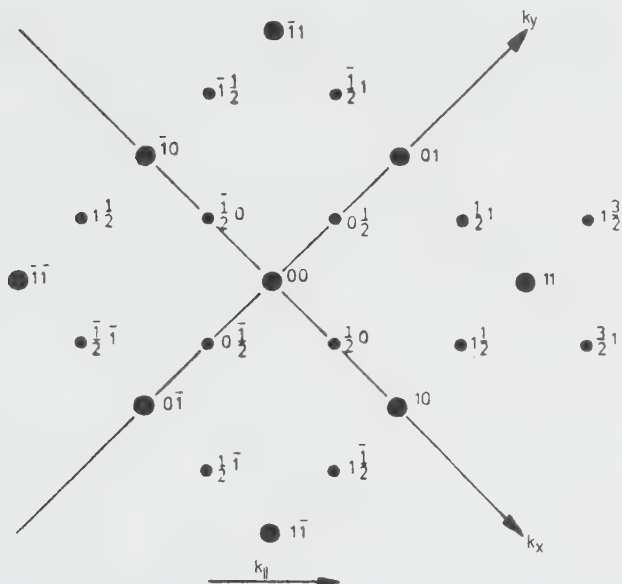


Abb. 7.2: Schematische Darstellung der Si(100) 2×1 -Oberfläche im reziproken Gitter.

Ergebnisse im System Cu/Si(100)

Es wurde versucht, einen einkristallinen Kupferfilm herzustellen. Obwohl alle Parameter, die einen Einfluß auf das Wachstum haben können, variiert worden sind, haben sich zu keinem Zeitpunkt LEED-Reflexe ausgebildet, d.h., der Film wächst polykristallin auf. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde dasselbe Ergebnis erhalten /154/.

Inwieweit dieses Verhalten eine Folge von einer Reaktion des Siliciums mit dem Kupfer ist oder durch den Einfluß der Rekonstruktion /155/ hervorgerufen wird, erfordert weitere Untersuchungen.

8. Au/Cu-Sandwichfilme auf Si(111)-Substraten

Aus Röntgenbeugungsexperimenten ist bekannt, daß die Gitterkonstante von Gold unterhalb einer Schichtdicke von 5-6nm im System Au/Cu(111)/Si(111) deutlich abfällt (Abb. 8.1) /181/. Dafür gibt es im Prinzip zwei Erklärungen. Einmal kann bei Gitterkonstantenabweichungen, die zwischen 9 und 14% liegen (im Falle des Gold/Kupfers sind es 11%), ein metastabiles, pseudomorphes Wachstum auftreten, zum anderen wäre es möglich, daß an der Grenzschicht Cu/Au eine Legierungsbildung eintritt. Die Röntgenbeugung kann darauf keine eindeutige Antwort geben. Außerdem kann diese Meßmethode keine Aussagen machen bezüglich Schichten, die eine Dicke unter 1.5 nm haben. Deshalb sollten die Anfangsstadien des Wachstums mit den oberflächenempfindlichen Untersuchungsmethoden LEED und AES verfolgt werden. Mit der Augerelektronenspektroskopie sollen die Wachstumsmechanismen und die Oberflächenzusammensetzung bestimmt werden. Die Beugung langsamer Elektronen wird eingesetzt, um Aussagen über die Struktur in den ersten Schichten machen zu können.

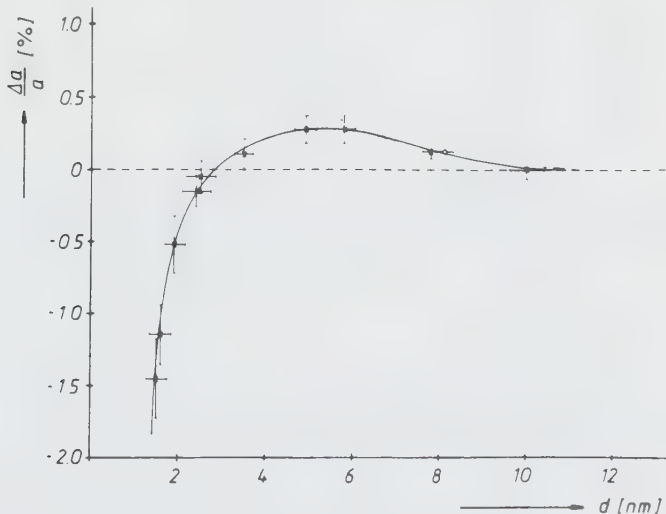


Abb. 8.1: Relative Abweichungen der Gold-Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Gold-Schichtdicke d .

8.1. Das System Kupfer-Gold

Die Metalle Au und Cu kristallisieren in einer kubisch dichtesten Kugelpackung und bilden ein kubisch-flächenzentriertes Gitter aus. Cu und Au sind völlig mischbar und zeigen bei tieferen Temperaturen vier geordnete Phasen (Abb. 8.2) /156, 196/, die bei Elektronenbeugungsexperimenten am Auftreten von Überstrukturreflexen zu erkennen sind.

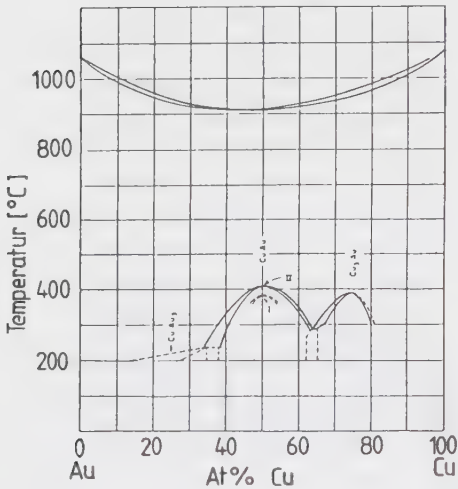


Abb. 8.2: Schmelzdiagramm des Systems Au-Cu.

Bei einer völlig homogenen Legierung läßt sich oft ein linearer Zusammenhang zwischen der Legierungszusammensetzung und den Gitterkonstanten ableiten. Diese Beziehung ist als Vegard'sche Regel bekannt. Für das System Au/Cu gilt sie nur annähernd /157,158/. Es wird eine Gitteraufweitung beobachtet (Abb. 8.3), die man auf die Metallverbindungen zurückführt /159/ (die Gitterplätze sind nicht statistisch besetzt, wie es bei einer homogenen Legierung der Fall wäre).

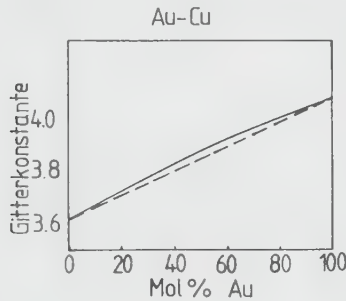


Abb. 8.3: Zur Vegard'schen Regel.

Bezüglich der Diffusion von Gold aus dünnen Filmen, aufgebracht auf kompaktes Kupfer, gilt, daß eine Diffusion bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden kann /160,161/.

8.2. Präparation von Si-Substrat und Cu-Filmen

Wie aus vorangehenden Arbeiten bekannt war, wachsen Cu-Filme auf einem Si(111)-Substrat besonders gut ausgerichtet und planparallel auf, wenn der Kristall mit einer dünnen Goldschicht vorbelegt wird /5,170/.

Da die Aufgabenstellung das Vorliegen einer möglichst glatten Cu-Oberfläche bedingte, wurden die Filme, die in diesem Kapitel zu besprechen sind, jeweils auf derart präparierte Unterlagen aufgebracht.

Silicium/Metall Grenzsichten spielen eine der wichtigsten Rollen in der Mikroelektronik. Sie können separate Bauteile auf einem Chip verbinden und sie an einen äußeren Schaltkreis anschließen. Die Zahl solcher Kontakte kann größer als eine Million sein /162/. Deshalb ist verständlich, daß man intensiv nach reproduzierbaren Bedingungen für die Herstellung dieser Kontakte sucht, denn eine Eigenschaft des Siliciums, nämlich die Fähigkeit, schon bei Temperaturen von etwa 370K mit Metallen zu reagieren, kann zum Problem werden. Die Zahl der Arbeiten, die sich mit Silicium/Metall-Systemen beschäftigen, ist deshalb auch sehr groß. In einigen neueren Übersichtsartikeln wird eine Zusammenfassung gegeben /163-169/.

8.2.1. Rekonstruktion des Si(111)7x7

Die saubere Si-Oberfläche (Abb. 8.4a) wurde bei 1000K mit einer dünnen Goldschicht vorbelegt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zeigt sich ein Augerspektrum wie in Abb. 8.4b.

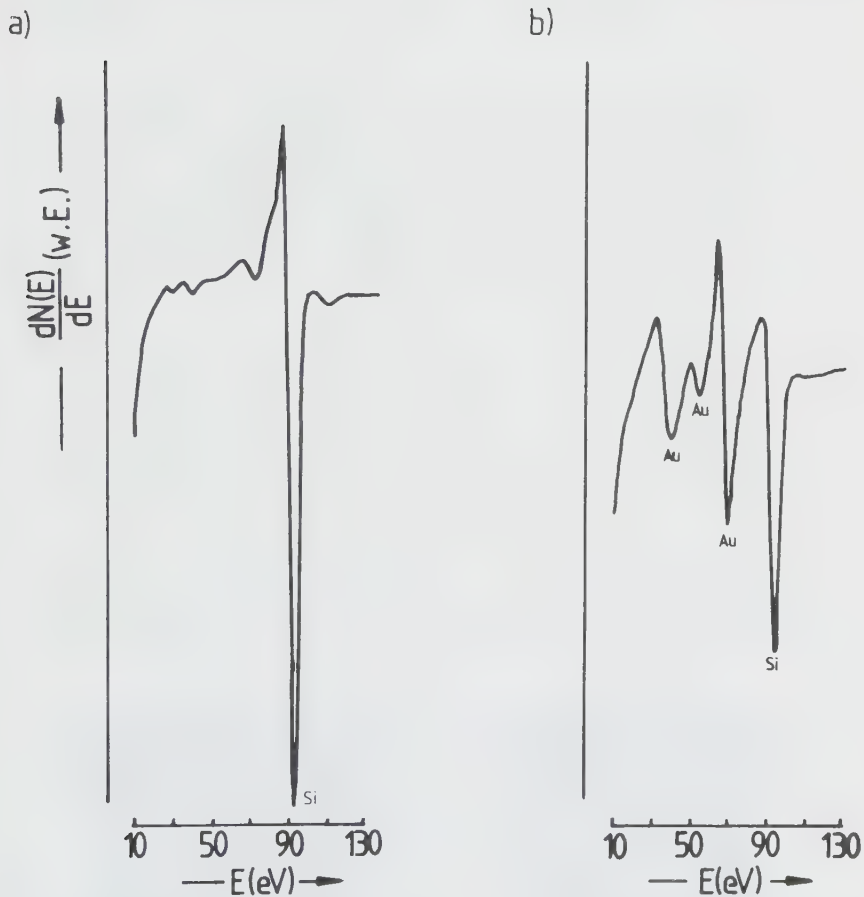


Abb. 8.4: a) Augerelektronenspektrum der sauberen Oberfläche.
b) Augerelektronenspektrum eines bei 1000K aufgebracht
dünnen Goldfilmes.

Neben dem Si(92eV) $L_{2,3}$ VV Übergang der reinen Oberfläche treten eine Reihe weiterer Peaks auf, die dem Gold zuzuordnen sind. Diskutiert wird im folgenden nur der Peak, der dem $N_{6,7}$ VV Übergang bei 69eV entspricht.

Der Si-Peak hat zwar an Intensität verloren, aber weder seine Form noch seine Lage verändert. Eine Aufspaltung, wie sie für eine Silicidbildung typisch ist /171,172/, kann nicht beobachtet werden. Der Si-Peak zeigt auch zu keinem Zeitpunkt während des Heizens oder Abkühlens eine Silicidbildung an, was durch Augerelektronenspektren belegt werden kann.

Eine Silicidbildung sollte erst ab höheren Bedeckungen auftreten /173,174/. Die Änderung im Augerpeak zeigt, daß die Elektronendichte im Valenzband ähnlich der von Silicium-Metall-Legierungen ist. Die Aufspaltung, die charakteristisch ist, wenn die Si-Konzentration unter 30% liegt, wird auf eine Bildung von bindenden und antibindenden Zuständen im Valenzband zurückgeführt /175/.

Daß bei Bedeckungen unter vier Monolagen auch bei höheren Temperaturen keine Silicidbildung zu beobachten ist, läßt sich entweder mit einer Desorption des Goldes von der Oberfläche, oder mit einer Diffusion ins Silicium hinein /162/ erklären.

Der Wachstumsprozess von Au auf Si(111)7x7 bei höheren Temperaturen konnte als SK-Mechanismus identifiziert werden. Die Zwischenschicht kann dabei 1 oder 2 Monolagen hoch sein, und ist nur zu 20% mit Goldinseln bedeckt /173,176/.

Es ist bekannt, daß je nach Dicke dieser Zwischenschicht im LEED verschiedene Beugungsmuster auftreten. Eine 6x6-Überstruktur wird dann ausgebildet, wenn die Zwischenschicht eine Höhe von etwa 1.5 Monolagen hat /177/. Diese Rekonstruktion wurde in der vorliegenden Arbeit nach dem Aufdampfen des Goldfilmes gefunden.

Eine schematische Darstellung des reziproken Gitters ist in Abb. 8.5 zu sehen. Abb. 8.6a zeigt das LEED-Bild der Si(111)7x7-Unterlage, Abb. 8.6b zeigt die gleiche Oberfläche nach der Rekonstruktion.

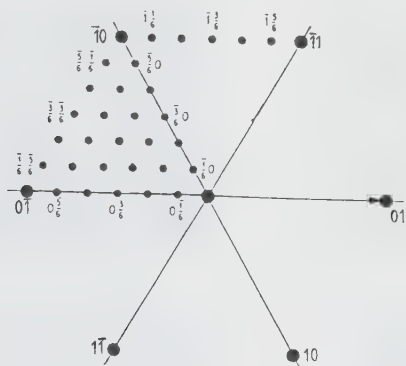


Abb. 8.5: Schematische Darstellung des reziproken Gitters einer Si(111)6x6-Au-Oberfläche.

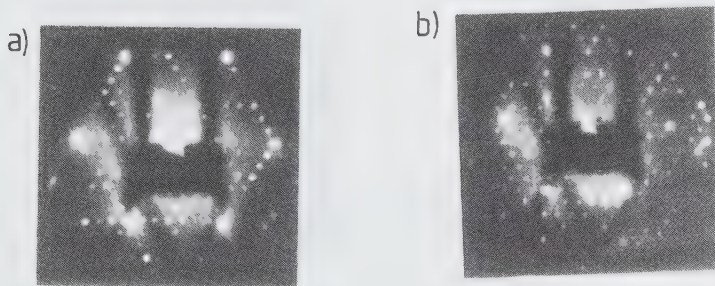


Abb. 8.6: a) LEED-Bild der sauberen Si(111)7x7-Oberfläche bei 45eV.
b) LEED-Bild einer Si(111)6x6-Au-Oberfläche bei 60eV.

8.2.2. Epitaxie eines Kupferfilmes auf Si(111)6x6-Au

Auf die umrekonstruierte Oberfläche wird ein etwa 80 nm dicker Kupferfilm aufgebracht. Das Augerspektrum entspricht dem in Abb. 5.10.

In Abb. 8.7 sind die LEED-Aufnahmen der verschiedenen Oberflächenrekonstruktionen im Verlauf der Messung zu sehen. Abb. 8.8 zeigt LEED-Bilder der Kupferoberfläche bei verschiedenen Primärenergien. Bei einem Vergleich mit den Aufnahmen in Abb. 5.11 kann man einen deutlichen Unterschied in Schärfe und Helligkeit der Reflexe feststellen. Das zeigt, daß die Umrekonstruktion einkristallines Wachstum günstig beeinflusst.

Wie bereits in Kap. 3.2 ausgeführt, wurden die Filme nach einem Aufdampfexperiment abgeheizt. Dadurch konnte ein Kristall mehrere Male verwendet werden. Es hat sich aber gezeigt, daß nach 4- bis 5-maligem Abheizen irreversible Änderungen an der Silicium-Oberfläche stattgefunden haben.

Interessanterweise konnte die Si(111)6x6-Au Überstruktur nicht mehr erhalten werden. Es zeigte sich stattdessen eine Struktur, wie sie Abb. 8.9 zeigt. Diese Ringstrukturen treten normalerweise bei Oberflächen auf, die Terrassen von gleicher Größe, aber mit verschiedenen Orientierungen haben. Die Stufenhöhe ist dabei konstant.

Da die Struktur auch noch bei höheren Temperaturen stabil ist, muß es eine Eigenschaft der Unterlage sein. Wäre die Struktur auf das Gold zurückzuführen, dann sollte sich ein Temperungseffekt bemerkbar machen /180/.

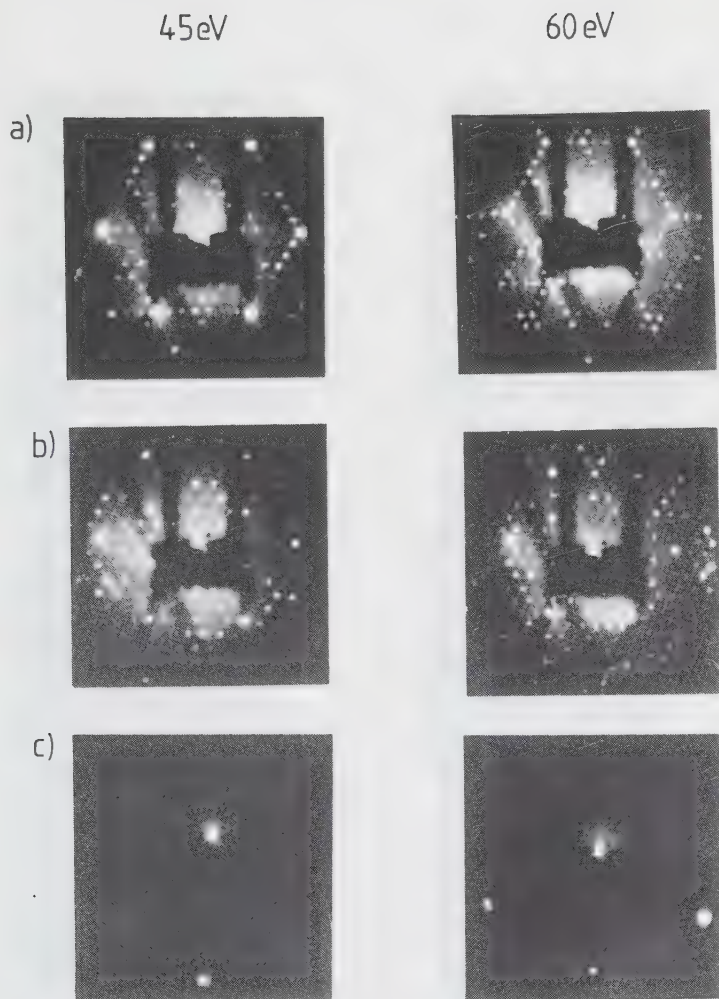


Abb. 8.7: a) LEED-Aufnahmen der Si(111)7x7-Oberfläche in Abhängigkeit von der Primärenergie.
b) LEED-Aufnahmen der Si(111)6x6-Au-Oberfläche in Abhängigkeit von der Primärenergie.
c) LEED-Aufnahmen eines Cu(111)1x1-Filmes in Abhängigkeit von der Primärenergie.

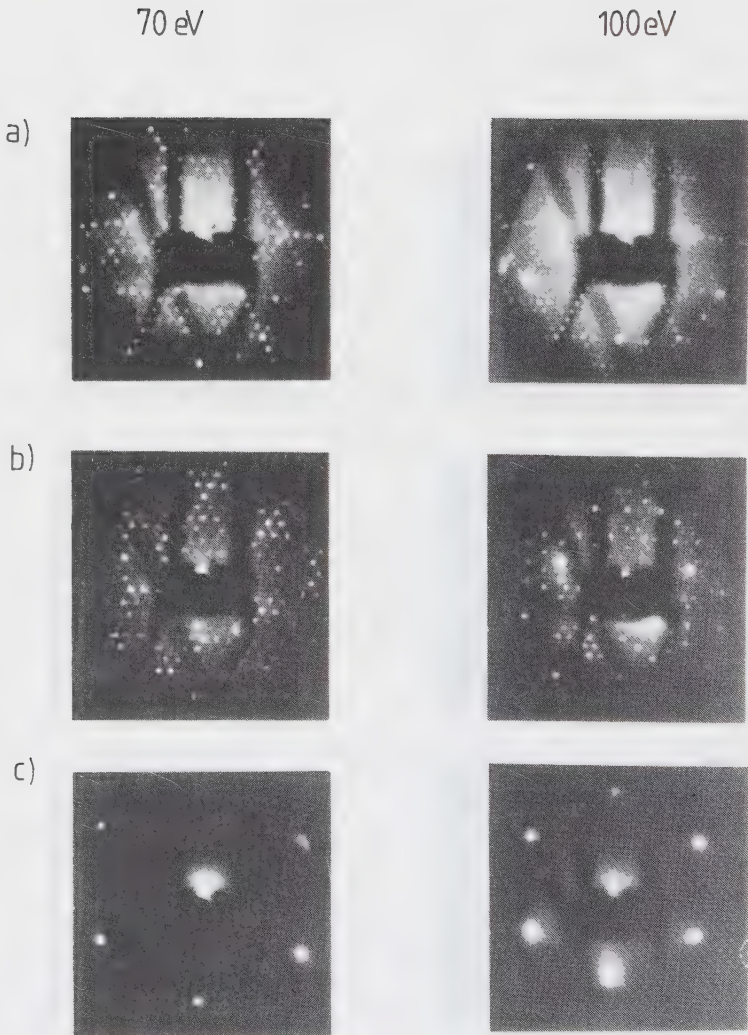


Abb. 8.7: a) LEED-Aufnahmen der Si(111)7x7-Oberfläche in Abhängigkeit von der Primärenergie.
b) LEED-Aufnahmen der Si(111)6x6-Au-Oberfläche in Abhängigkeit von der Primärenergie.
c) LEED-Aufnahmen eines Cu(111)1x1-Filmes in Abhängigkeit von der Primärenergie.

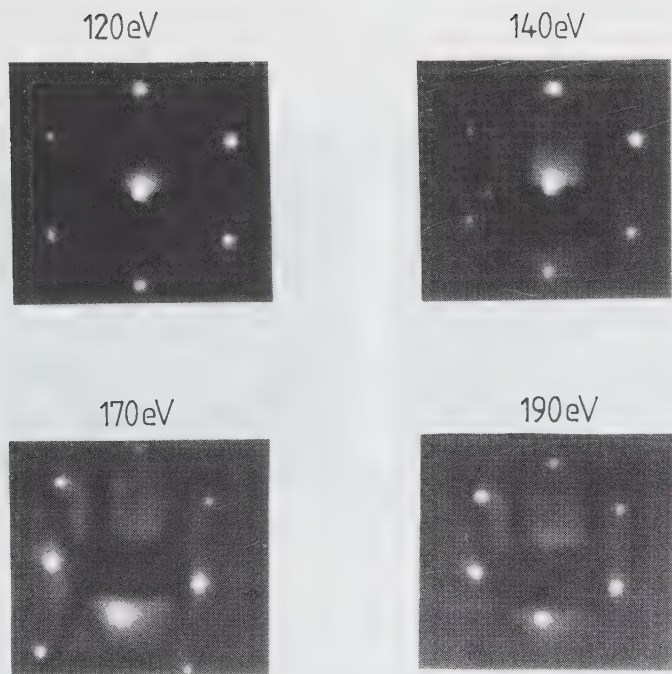


Abb. 8.8: LEED-Aufnahmen eines Cu(111)1x1-Filmes auf einer Si(111)6x6-Au-Unterlage in Abhängigkeit von der Primärenergie.

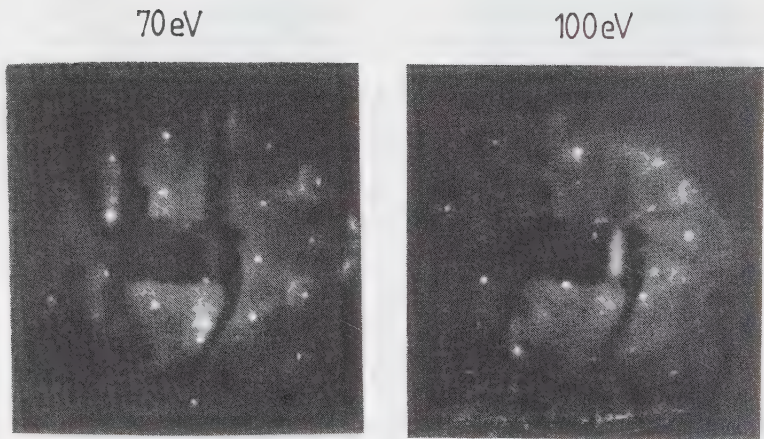


Abb. 8.9: Charakteristische "Ring-Struktur" der mit Gold bedampften Si-Oberfläche bei verschiedenen Primärenergien.

8.3. Meßergebnisse und Diskussion

8.3.1. Aufwachsen des Goldfilmes bei 300K

In Abb. 8.10a ist das Augerspektrum eines Kupferfilmes abgebildet. Betrachtet werden der 60eV- und 105eV-Peak. In Abb. 8.10b-e sind Spektren mit zunehmender Au-Schichtdicke zu sehen. Abb. 8.11 zeigt ebenfalls eine Reihe von Spektren in Abhängigkeit von der Au-Schichtdicke, allerdings mit einer anderen Modulationsspannung aufgenommen. So kann die Entwicklung der einzelnen Peaks besser verfolgt werden.

In Abb. 8.10b ist ein Goldfilm von etwa 0.7nm aufgedampft worden. Die neu auftretenden Peaks überdecken teilweise den Cu 60eV-Peak. Der Übergang bei 105 eV ist dagegen deutlich zu sehen. Bei 1.2nm ist das Kupfer bereits nicht mehr nachzuweisen. Bei weiterem Aufdampfen ändert sich lediglich noch die Intensität der Au-Peaks.

Die Spektren in Abb. 8.11 liefern dieselben Ergebnisse. Es ist lediglich in dieser Darstellung besser zu erkennen, daß bei einer Schichtdicke von 0.7nm neben dem 105 eV-Peak auch noch der 60 eV Peak des Kupfers als Schulter im 69 eV-Peak vom Gold auftritt.

Die Übergänge im niedrigen Energiebereich (Cu 60eV, Au 69eV) liefern Informationen über die ersten Atomlagen. Es wird etwa ein Bereich von 0.5nm erfaßt. Dagegen liefern die hochenergetischen Informationen über tiefere Schichten. Die Austrittstiefen liegen hier zwischen 1 und 2.5nm. Letztere werden bei der Diskussion ebenfalls berücksichtigt werden.

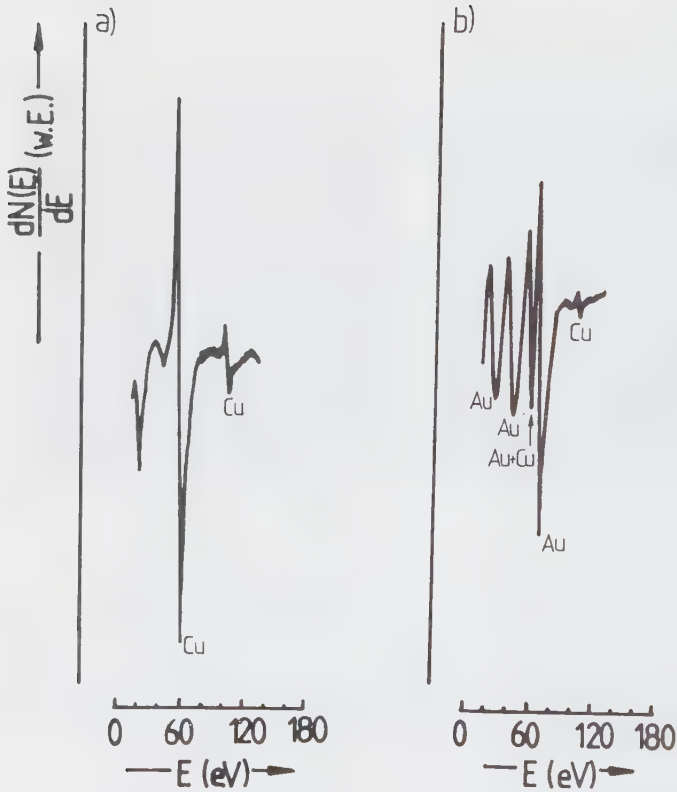


Abb. 8.10: a) Augerelektronenspektrum eines reinen Kupferfilmes.
b) Augerelektronenspektrum eines Kupferfilmes mit einer 0.7nm dicken Goldschicht.

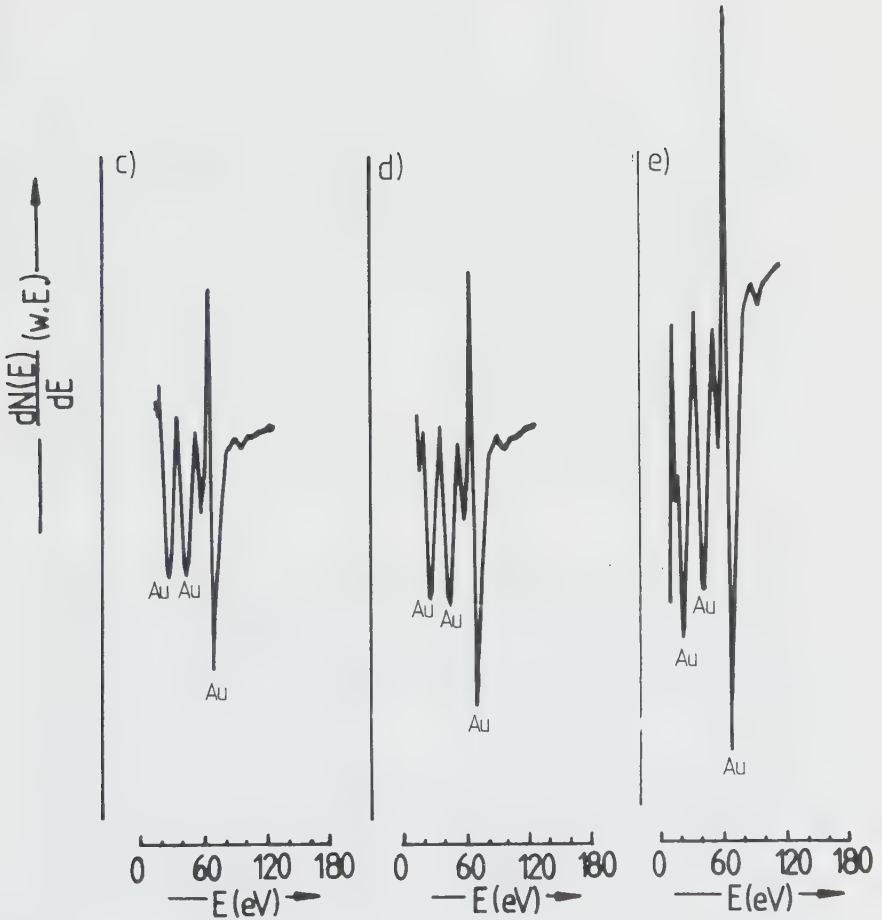


Abb. 8.10: c) Augerelektronenspektrum eines 1.2nm dicken Goldfilmes.
d) Augerelektronenspektrum eines 2nm dicken Goldfilmes.
e) Augerelektronenspektrum eines 16nm dicken Goldfilmes.

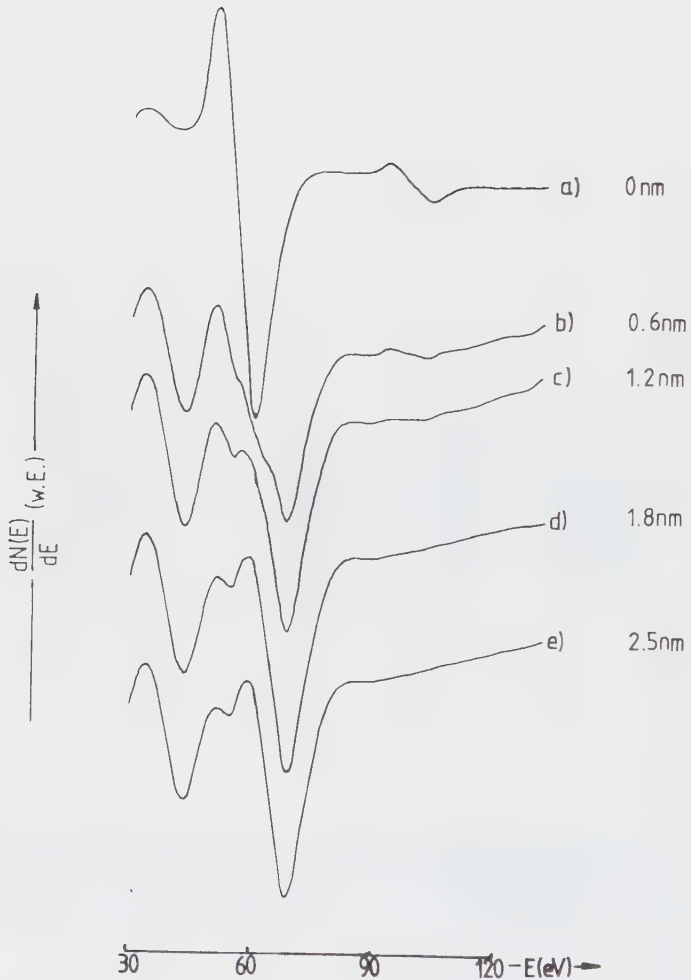


Abb. 8.11: a) Augerelektronenspektrum des reinen Cu-Filmes.
b)-e) Augerelektronenspektren bei steigenden Aus-
Schichtdicken.

In Abb. 8.12 sind LEED-Aufnahmen mit zunehmender Goldbelegung, bei jeweils gleicher Primärenergie (110eV) gezeigt. Abbildung 8.12a zeigt die LEED-Reflexe des Kupferfilms. Abbildung 8.12b zeigt die Reflexe von annähernd einer Monolage Gold. Ganz deutlich ist zu erkennen, daß die Kupferreflexe an Intensität abgenommen haben, die Untergrundhelligkeit dagegen zugenommen hat. Bei einer Bedeckung mit etwa zwei Monolagen sind die Kupferreflexe fast völlig verschwunden, aber noch keine vom Gold zu sehen (Abb. 8.12c). Erst bei Schichtdicken von über 50 Ångström sind deutliche (111)-Goldreflexe sichtbar.

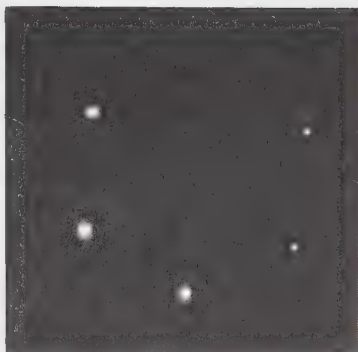
8.3.2. Aufwachsen des Goldfilmes bei 230K

Um den Wachstumsmechanismus genauer bestimmen zu können, sollte eine Messung mit einer geänderten Substrattemperatur gemacht werden. Wegen der Reaktivität von Silicium wurde darauf verzichtet, die Untersuchungen bei höherer Temperatur durchzuführen. Eine Beeinflussung des Wachstumsmechanismus durch eine eventuelle Silicidbildung könnte nicht ausgeschlossen werden.

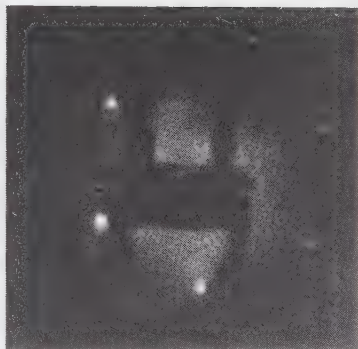
Meßreihen bei einer tieferen Temperatur sollten ebenfalls Rückschlüsse bezüglich des Wachstums zulassen. Dazu wurde die Probe mit flüssiger Luft eingekühlt und nach Erreichen einer konstanten Temperatur mit dem Aufdampfen begonnen.

Abb. 8.13 zeigt die Augerspektren, wieder aufgenommen bei verschiedenen Bedeckungsgraden. In Abb. 8.13a ist das Spektrum der reinen Kupferoberfläche zu sehen. Abb. 8.13b zeigt bei einer Schichtdicke von 1.2nm immer noch deutlich den Kupferpeak bei 60eV. Erst bei 1.8nm ist er völlig vom Au überlagert. Der Übergang bei 105eV ist dagegen noch deutlich bei Schichtdicken über 5nm zu sehen.

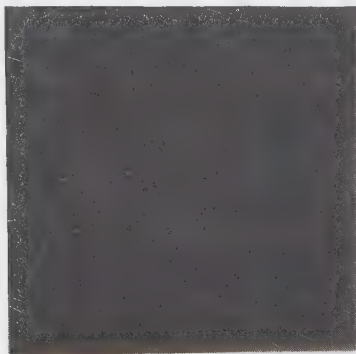
a)



b)



c)



d)

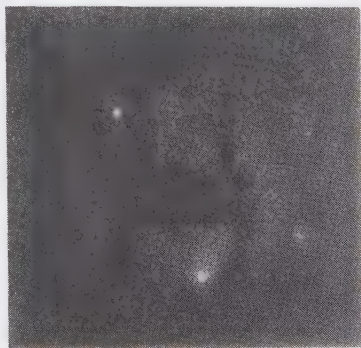


Abb. 8.12: LEED-Aufnahmen während des Aufdampfens von Gold bei RT.

- a) Kupferoberfläche
- b) 0.3nm dicke Goldschicht
- c) 0.8nm dicke Goldschicht
- d) 7.0nm dicke Goldschicht

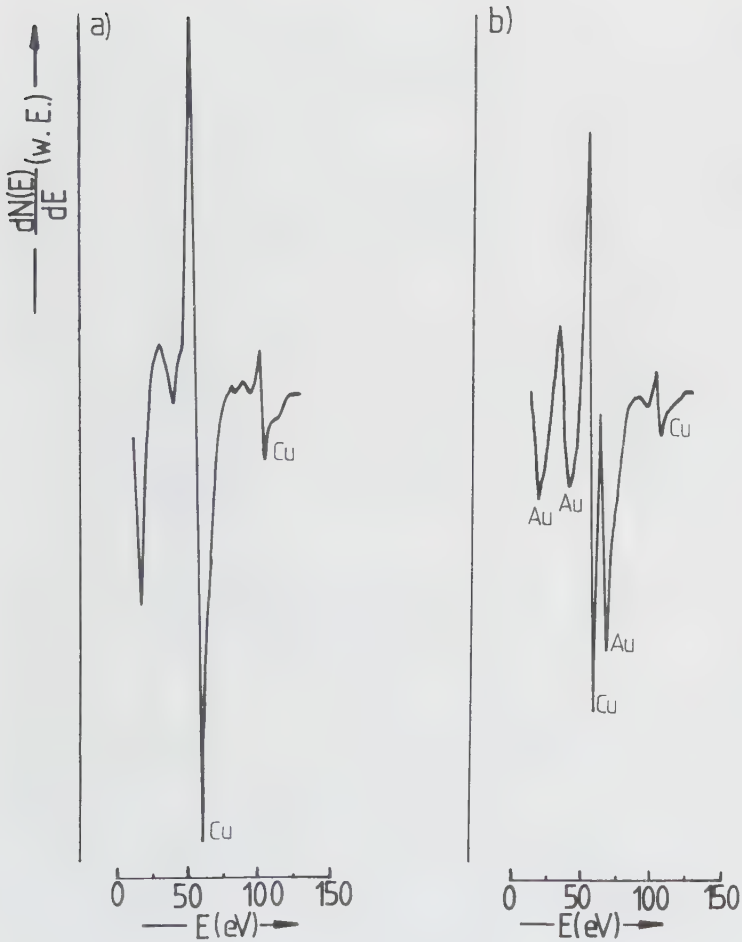


Abb. 8.13: a) Augerelektronenspektrum der reinen Kupferoberfläche.
b) Augerelektronenspektrum nach dem Aufdampfen einer 1.2nm dicken Goldschicht bei $T=230K$.

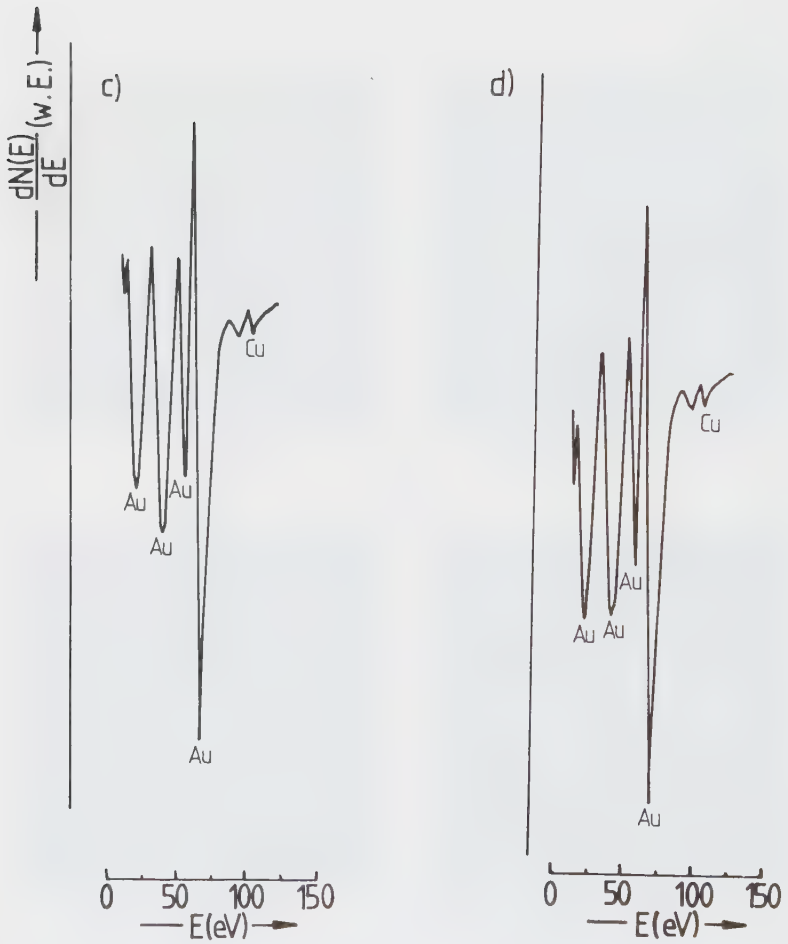


Abb. 8.13: c) Augerelektronenspektrum bei einer Au-Schichtdicke von 1.8 nm.
d) Augerelektronenspektrum bei einer Au-Schichtdicke von 6 nm.

8.3.3. Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund der gewissen thermischen Energie, die die Goldatome beim Auftreffen auf die Kupferoberfläche besitzen, ist die Bildung von Legierungsschichten nicht von vornherein auszuschließen /182,194/. Auch Palmberg /197/ berichtete von einer Legierungsbildung im System Au/Cu bei Raumtemperatur. Dagegen sprechen die Ergebnisse von Vook /183-185/ und Munitz /189/, die nur bei höheren Temperaturen Diffusion feststellen konnten.

Die in dieser Arbeit durchgeführten LEED-Messungen haben gezeigt, daß nach Aufdampfen von einer Monolage Gold (Monolagen von Gold in der 111-Orientierung sind bei einer Gitterkonstanten von 0.40786nm etwa 0.25nm hoch) die Intensität der Kupferreflexe abgenommen hat. Nach zwei Monolagen sind die Kupferreflexe fast völlig verschwunden, aber noch keine Au-Reflexe sichtbar. Eine ungeordnete Legierung könnte dieses Verhalten erklären.

Dagegen spricht, daß auf einer polykristallinen Unterlage kaum einkristalline Au-Filme aufwachsen werden. Geordnete Strukturen wie die Cu_3Au ($a=0.3748\text{nm}$) oder CuAu_3 ($a=0.3981\text{nm}$) Verbindungen sollten im LEED zu sehen sein /186/.

Ein pseudomorphes, epitaktisches Aufwachsen ist wegen des relativ großen Misfits von 11% nicht zu erwarten /187-191/. Das Fehlen von LEED-Reflexen im Monolagenbereich beweist, daß in diesem Fall auch kein metastabiles pseudomorphes Wachstum aufgetreten ist. Au(111) 1×1 -Reflexe werden erst bei höheren Schichtdicken sichtbar, Überstrukturreflexe sind nicht zu beobachten /199/.

In Abb. 8.14 sind die Augerelektronenintensitäten der Kupferpeaks (105 und 920eV) gegen die Schichtdicke aufgetragen. Ebenfalls eingezeichnet ist die theoretisch bei Schichtwachstum zu erwartende Kurve (Austrittstiefe nach /101/).

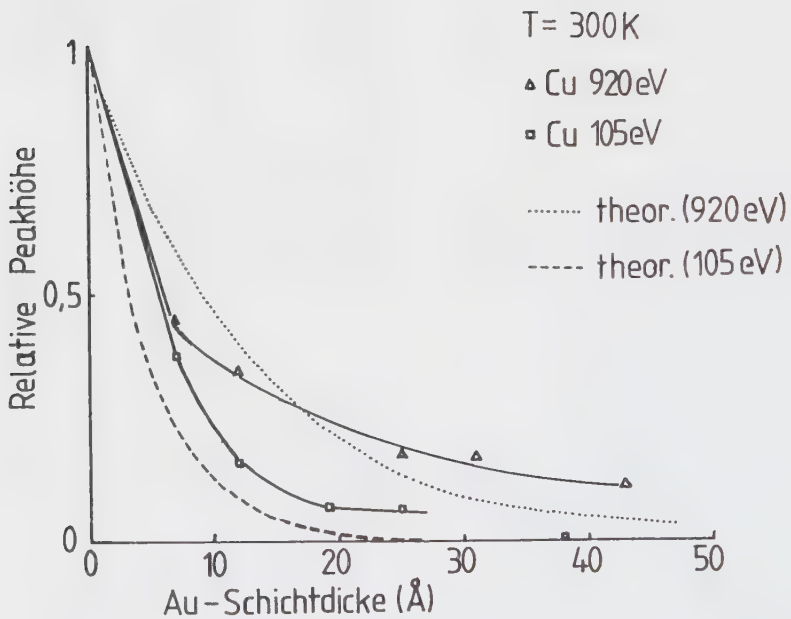


Abb. 8.14: Normierte Augerelektronenintensitäten der Kupferpeaks bei 105 eV und 920 eV in Abhängigkeit von der Au-Schichtdicke.

Nach dieser Auftragung könnte der Wachstumsmechanismus von Au auf Cu für den Fall, daß Diffusion keine Rolle spielt, wie folgt aussehen:

1. Im Monolagenbereich bilden sich Goldinseln aus, die sehr klein sind gegenüber der Kohärenzlänge und damit im LEED nur zu einer Schwächung der Kupferreflexe und zur Erhöhung der Untergrundhelligkeit beitragen.

2. Bis zu vier Monolagen wachsen die Inseln weiter an, so daß die Unterlage schließlich völlig bedeckt ist. Im Augerspektrum ist bei diesen Schichtdicken noch Kupfer im hochenergetischen Bereich nachzuweisen.

3. Nach 2nm Gold ist die zusammenhängende Schicht bereits so dick, daß im Augerspektrum kein Kupfer mehr zu sehen ist.

Ein Wachstum in Form flacher Inseln könnte die Beobachtungen von Gillet et al. /198/ bezüglich einer Korngrenzendiffusion erklären.

Die Inseln müssen außerdem etwa gleiche Dicke besitzen /200,5,6/, da die Ergebnisse aus der Röntgenbeugung sehr glatte Oberflächen voraussetzen.

Die Ergebnisse bei tiefer Temperatur lassen sich dazu ergänzend interpretieren. Die Mobilität der Goldatome auf der Kupferoberfläche reicht nicht mehr aus, um eine zusammenhängende Schicht auszubilden. Es bilden sich Inseln aus, die kaum in die Breite wachsen. Die Kupferoberfläche ist auch bei hohen Bedeckungen noch zu sehen. Abb. 8.15 zeigt die Auftragung der Augerelektronenintensitäten mit zunehmender Goldbedeckung.

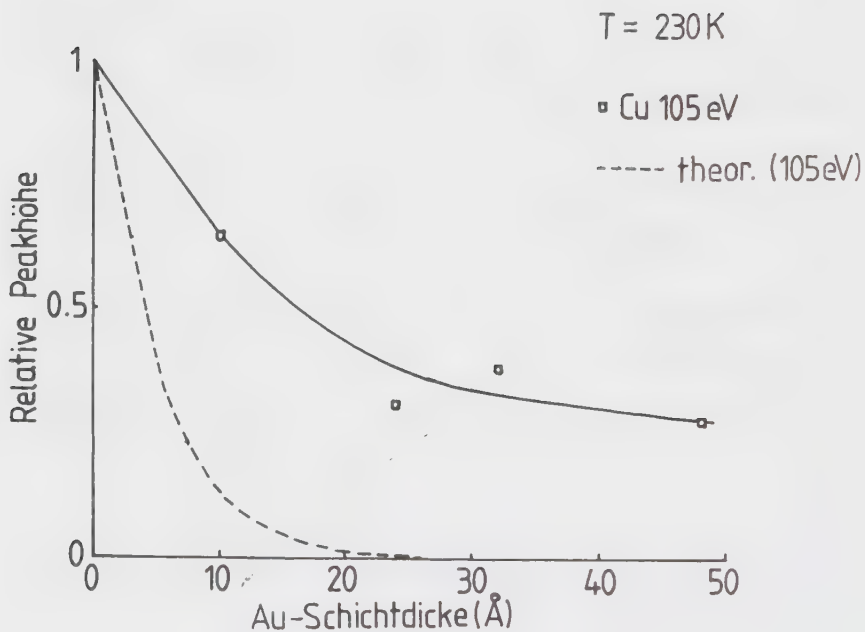


Abb. 8.15: Normierte Augerelektronenintensitäten des Kupferpeaks bei 105 eV in Abhängigkeit von der Au-Schichtdicke.

9. Pd/Ag-Sandwichfilme auf Si(111)-Substraten

Als Ergänzung zu den Untersuchungen am System Au/Cu wurden Messungen im System Pd/Ag ausgeführt. Aufgrund der relativ kleinen Abweichung der Gitterkonstanten (5%) sollten sich die Wachstumsformen an der Grenzschicht erheblich unterscheiden. Der geringe Misfit sollte sogar noch Pseudomorphismus zulassen.

9.1. Das System Silber-Palladium

Palladium wie Silber kristallisieren in einer kubisch dichtesten Kugelpackung und bilden demzufolge beide ein fcc-Gitter. Wegen der ähnlichen Gitterkonstanten ($a_{\text{Pd}} = 0.3882 \text{ nm}$, $a_{\text{Ag}} = 0.4078 \text{ nm}$), eine Folge der nicht sehr verschiedenen Ionenradien im Kristall, findet man eine lückenlose Reihe von Substitutionsmischkristallen, d.h. die Gitterplätze sind statistisch mit Silber- und Palladium-Atomen besetzt.

Der natürliche Misfit f_0 nach van der Merwe beträgt 5%, so daß ein pseudomorphes Aufwachsen (Abb. 9.1) von Palladium auf Silber nach der Theorie bis etwa zwei Monolagen zu erwarten ist /201/.

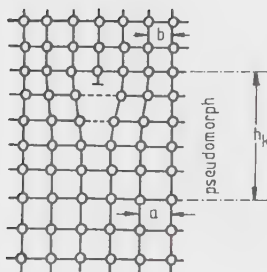


Abb. 9.1: Pseudomorphes Wachstum.

9.2. Präparation der Si(111)-Substrate und der Ag-Filme

9.2.1. Epitaxiebedingungen für Silber auf Si(111)

Als Unterlage für die Silberfilme dienten Si(111)-Kristalle. Die Sauberkeit der Kristalloberfläche wurde vor jeder Meßreihe wieder mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie überprüft.

Die Silberfilme wurden dann bei Raumtemperatur aufgedampft /202/. Das Aufwachsen wurde mit LEED verfolgt. Es zeigte sich, daß sich in den ersten Schichten eine ungeordnete Silberadsorptionsschicht ausbildet. Die Siliciumreflexe sind schon nach einer Bedeckung mit etwa einer Monolage Silber verschwunden und neue Reflexe vom Silber sind noch nicht ausgebildet. Bei einem etwa 50 nm dicken Silberfilm zeigen sich nur intensitätsschwache und relativ stark verbreiterte Reflexe. Da eine solche Oberfläche für das durchzuführende Experiment nicht gut geeignet ist, wurde der Film kurz getempert.

Dieses führte zu einer sofortigen Verbesserung der Oberflächenstruktur, was sich im LEED-Bild durch scharfe Reflexe ausdrückte.

Einige andere Silberfilme wurden bei einer Substrattemperatur von 200°C aufgedampft. Im Gegensatz zu den Versuchen bei Raumtemperatur bildet sich jetzt im Anfangsstadium eine einkristalline Adsorptionsstruktur aus /203-205/. Bei einer Bedeckung mit einer Monolage Silber ist eine Si(111) $\sqrt{3}\sqrt{3}$ Ag-Überstruktur zu sehen. Der auf diese Unterlage aufgebrachte Silberfilm zeigt eine etwas bessere Orientierung als der auf die Si(111)7x7-Unterlage aufgedampfte.

Da eine Vorbelegung mit Gold, wie in /39/ gezeigt wurde, das Wachstum von Silber eher stört, das heißt, die Rauigkeit der Filme erhöht, wurde auf die Vordotierung verzichtet.

Abb. 9.2 zeigt ein Augerspektrum, das aufgenommen wurde, nachdem bei Raumtemperatur 30 sec mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von 1nm/min Silber auf eine saubere Si(111)-Oberfläche aufgedampft worden ist.

In Abb. 9.3b sieht man das entsprechende LEED-Bild, Abb. 9.3a zeigt die Siliciumunterlage vor dem Bedampfen.

Die LEED-Ergebnisse bei erhöhter Substrattemperatur sind in Abb. 9.4 zu sehen. Abb. 9.4a zeigt jeweils die Siliciumunterlage, Abb. 9.4b eine Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag-Struktur, die sich nach einer Monolage Silber ausbildet.

Abb. 9.5 belegt, wie sich das Tempern auf die einkristalline Struktur auswirkt. Abb. 9.5a zeigt einen 50 nm dicken Silberfilm vor dem Tempern, Abb. 9.5b nach dem Tempern.

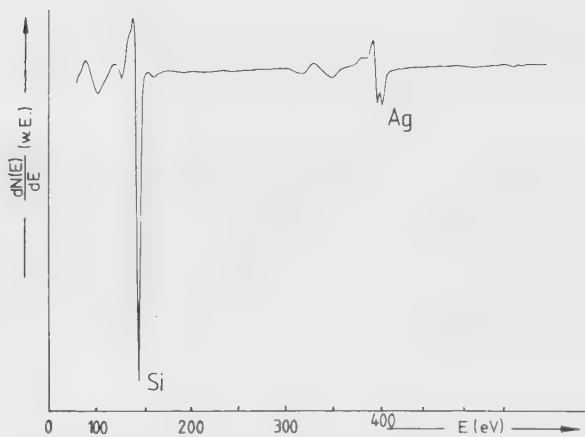


Abb. 9.2: Augerelektronenspektrum von einer Si-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0.5nm Ag.

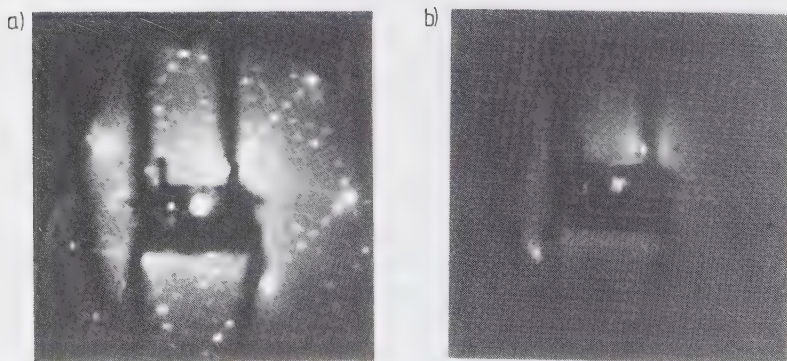


Abb. 9.3: a) LEED-Aufnahme der sauberen Si(111)7x7-Oberfläche.
b) LEED-Aufnahme von einem dünnen Ag-Film.

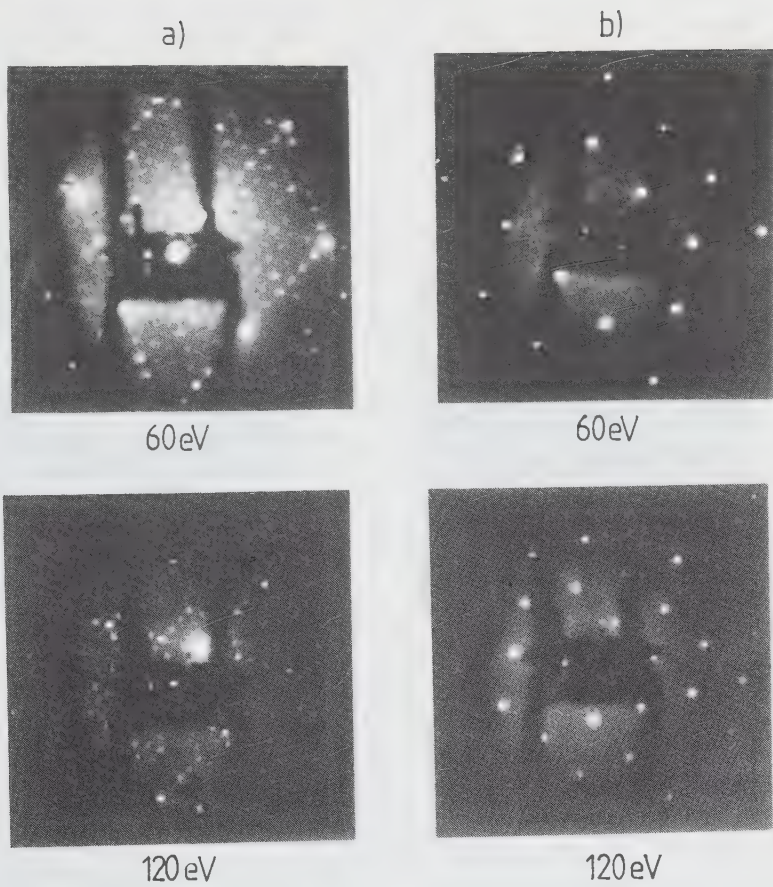


Abb. 9.4: a) LEED-Bild der sauberen Si(111)7x7-Oberfläche bei verschiedenen Primärenergien.
b) LEED-Bild einer Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag-Oberfläche bei verschiedenen Primärenergien.

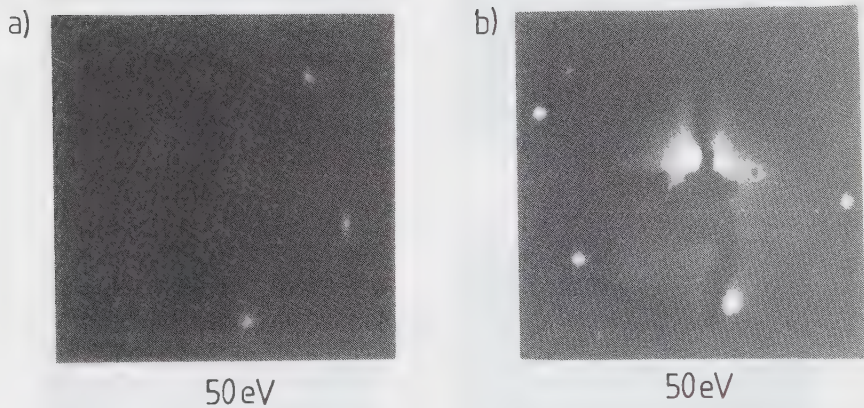


Abb. 9.5: LEED-Aufnahmen von einem 50nm dicken Ag-Film
a) nach dem Aufdampfen bei RT ohne Tempern.
b) nach dem Aufdampfen bei RT und anschließendem Tempern.

9.2.2. Pd/Ag-Sandwichfilme

Zeigten die Silberfilme die gewünschte einkristalline Struktur, wurde bei Raumtemperatur ein Palladiumfilm aufgedampft. Das Aufwachsen wurde im LEED verfolgt. Abb. 9.6 zeigt die verschiedenen Wachstumsstadien. In Abb. 9.6a ist jeweils die Ag-Unterlage zu sehen, Abb. 9.6b dokumentiert die Veränderung der Oberflächenstruktur durch das Palladium.

Die Palladiumfilme wurden ebenfalls mit der Augerelektronenspektroskopie überprüft. Schichtwachstum wird nur in den ersten Lagen gefunden /206,207/. Dagegen zeigen sich bei höheren Palladiumschichtdicken im Augerelektronenspektrum immer noch Ag-Peaks. Eine Legierungsbildung kann bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden /208/.

Abb. 9.7 zeigt das Augerspektrum eines reinen Palladiumfilmes.

Bei einigen Sandwichfilmen wurde das Temperungsverhalten untersucht /209,210/. Tempert man kurzzeitig bei 50°C, sind noch keine Veränderungen im LEED-Bild zu beobachten. Bei 150°C nimmt die Untergrundhelligkeit zu. Erst ab 400°C sind Effekte drastischer Art festzustellen, die LEED-Reflexe verschwinden völlig. Geht man mit der Temperatur noch höher (500°C), bildet sich eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Struktur aus. Im Augerspektrum sind Pd- und Ag-Peaks zu sehen.

Abb. 9.8 zeigt ein entsprechendes LEED-Spektrum, Abb. 9.9 zeigt ein Augerspektrum eines getemperten Pd/Ag-Sandwichfilmes.

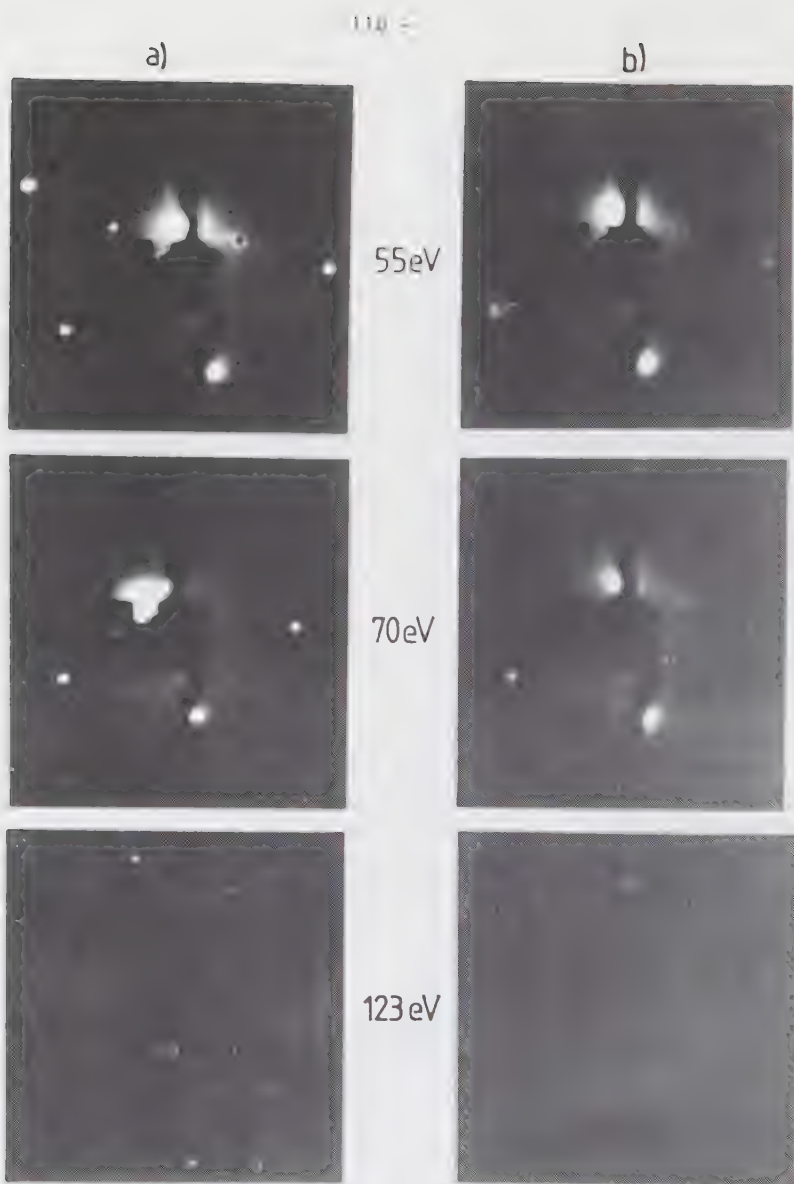


Abb. 9.6: LEED-Aufnahmen während des Aufdampfens von Pd.

a) LEED-Bild der reinen Ag-Oberfläche bei verschiedenen Primärenergien.

b) LEED-Bild eines 0.7nm dicken Pd-Filmes bei verschiedenen Primärenergien.

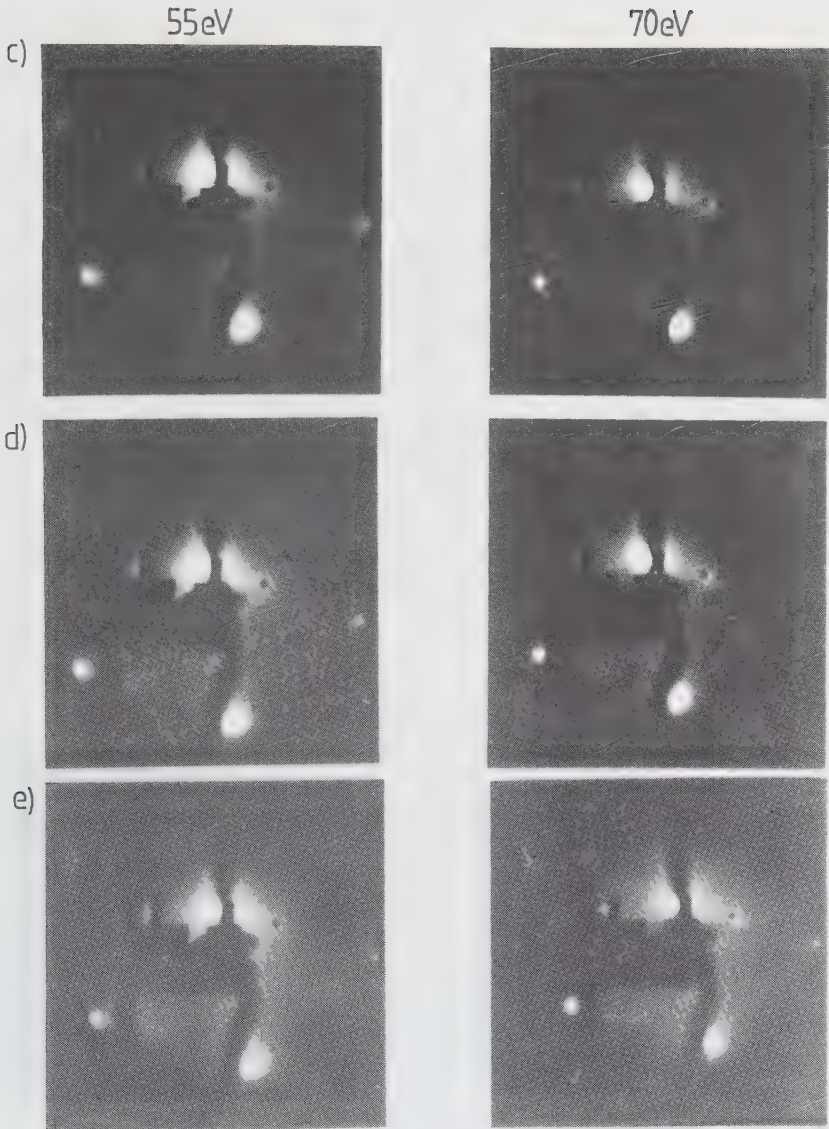


Abb. 9.6: c) LEED-Bild eines 1.7nm dicken Pd-Filmes bei verschiedenen Primärenergien.
d) LEED-Bild eines 2.7nm dicken Pd-Filmes bei verschiedenen Primärenergien.
e) LEED-Bild eines 20nm dicken Pd-Filmes bei verschiedenen Primärenergien.

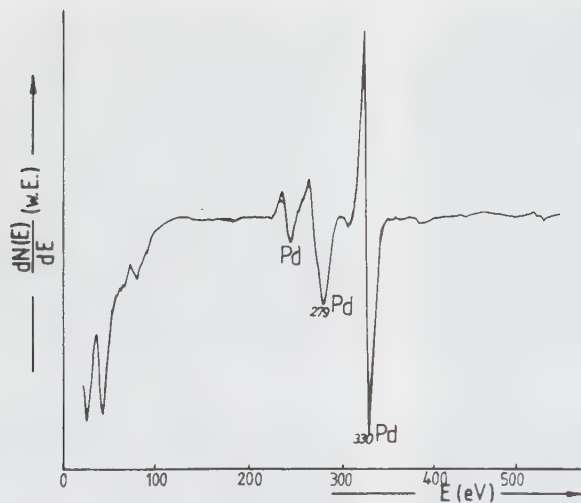


Abb. 9.7: Augerelektronenspektrum eines reinen Palladiumfilmes.

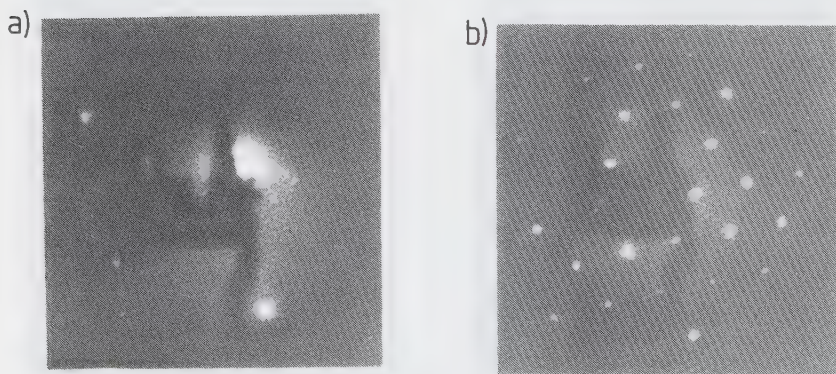


Abb. 9.8: a) LEED-Aufnahme eines Pd/Ag-Sandwichfilmes.

b) LEED-Aufnahme eines Pd/Ag-Sandwichfilmes nach dem Tempern bei 500°C.

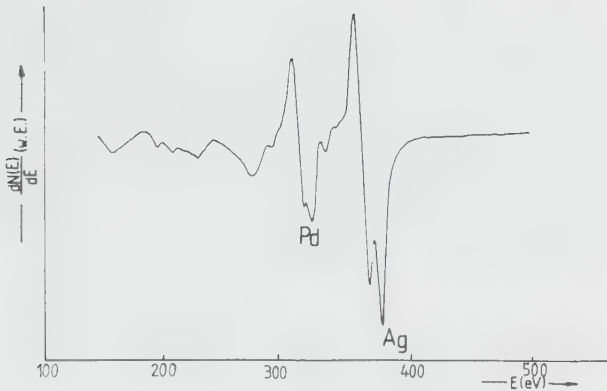


Abb. 9.9: Augerelektronenspektrum des getemperten Pd/Ag-Sandwichfilmes von Abb. 9.8.

9.3. Meßergebnisse und Diskussion

Wie bereits erwähnt, beträgt der natürliche Misfit im System Pd/Ag ca. 5%. Das würde bedeuten, daß pseudomorphes Wachstum wahrscheinlich ist. Im LEED sollten dann neben den Unterlagenreflexen zusätzlich die Reflexe des Adsorbates sichtbar werden. Leider ist die Auflösung des verwendeten LEED-Gerätes nicht ausreichend, um derart kleine Abweichungen in den Gitterkonstanten quantitativ auszuwerten. Es läßt sich lediglich sagen, daß die Palladiumgitterkonstante mit steigender Schichtdicke abnimmt und etwa bei 1.7nm den Wert des kompakten Palladiums erreicht hat.

Aus den LEED-Bildern in Abb. 9.6 geht hervor, daß auch bei Bedeckungen von 2.3 Monolagen Reflexe zu sehen sind. Im Gegensatz zur reinen Silberoberfläche (Abb. 9.6a) sind sie allerdings intensitätsschwächer. Der Untergrund ist in etwa gleich geblieben.

Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich vom Fall des Systems Kupfer/Gold, wo nach Aufdampfen weniger Monolagen Gold lediglich ein Anstieg der Untergrundhelligkeit zu verzeichnen war, nicht aber Zusatzreflexe, die vom Adsorbat herrühren. Offensichtlich ist die laterale Ausdehnung der Inseln im Anfangsbereich im System Pd/Ag wesentlich größer als im System Cu/Au, d.h. ganz allgemein ist der Ordnungsgrad der Filme im ersten Fall höher. Der Misfit in den Gitterkonstanten spielt also bei den Wachstumsvorgängen erwartungsgemäß eine große Rolle.

10. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Oberflächenstruktur von im Ultrahochvakuum aufgedampften Kupferfilmen sowie Wachstumsprozesse und Strukturen epitaktisch aufgedampfter Au/Cu- und Pd/Ag-Sandwichfilme untersucht. Als Trägermaterial dienten Silicium-Einkristalle mit (111)-, (110)- und (100)-Orientierung. Die Analyse erfolgte mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen und mit der Augerelektronenspektroskopie.

Bei den Kupferfilmen zeigte es sich, daß auf einer Si(111)-Unterlage Epitaxie im strengen Sinne eintritt, das heißt, der Film wächst in einer einkristallähnlichen (111)-Orientierung auf. Der Film enthält aber noch in merklichem Ausmaß Zwillingsfehler und weist an der Oberfläche zusätzliche Defekte auf, die mit SPA-LEED (Spot-Profil-Analyse) nachgewiesen und identifiziert wurden. Aus der gemessenen Energieabhängigkeit geht hervor, daß die röntgenographisch ermittelte Mosaikstruktur nicht ausreicht, um die Verbreiterungseffekte im LEED vollständig zu erklären. Vielmehr wird auch eine Begrenzung der homogenen Kristallbereiche an der Oberfläche wirksam.

Die Cu(111)-Filme auf Si(110)-Unterlagen zeigen ein weniger stark ausgeprägtes epitaktisches Wachstum. Die Verbreiterung der LEED-Reflexe ist hier besonders stark in azimuthaler Richtung. Auf Si(100)-Oberflächen wachsen die Kupferfilme polykristallin auf.

Im Au/Cu-Si-Sandwichsystem interessierten vor allem die Anfangsstadien des Aufwachsens von Gold auf Kupferfilmen. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen (230 und 300K) ausgeführt. Es zeigte sich, daß keine Legierungsbildung auftritt. Ein metastabiles pseudomorphes Aufwachsen war ebenfalls auszuschließen. Bei den tieferen Temperaturen neigen die Goldfilme erstaunlicherweise besonders zur Inselbildung, wie aus den Augersignalen geschlossen werden kann.

Die (111)-Siliciumträger ließen sich durch Abdampfen der aufgebrachtten Schichten wieder in ihren Ausgangszustand überführen, aber nicht beliebig oft. Nach ca. fünf Abheizzyklen beobachtete man statt der üblicherweise auftretenden 6x6-Überstruktur charakteristische Ringreflexe.

Im System Pd/Ag ergibt sich wegen des relativ kleinen Misfits von nur 5% im Vergleich mit Au/Cu ein anderes Verhalten an der Grenzschicht. Die gebildeten Palladiuminseln weisen eine größere laterale Ausdehnung und einen höheren Ordnungsgrad auf. Beim Aufheizen auf 800K erfolgt Legierungsbildung, verbunden mit dem Auftreten einer $\sqrt{3}$ -Überstruktur.

11. Literaturverzeichnis

1. C.W. Pearce in: VLSI Technology, ed. by S.M. Sze, McGraw-Hill Book Company, New York 1983.
2. G. Wedler, Chemisorption: An Experimental Approach, Butterworths, London 1976.
3. G. Ertl und D. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie 1973.
4. E.G. Schlosser, Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
5. W. Fischer and P. Wißmann, Appl. Surface Sci. **11**, 109 (1982).
6. K. Häupl and P. Wißmann, Z. Anal. Chem. Fresenius **314**, 337 (1983).
7. M. Prutton, Surface Physics, Oxford Press, 1980.
8. J.H. van der Merwe in: Chemistry and Physics of Solid Surfaces V, ed. by R. Vanselow and R. Howe, Springer Verlag Berlin, 1984.
9. D.W. Pashley, Advanc. Phys. **14**, 327 (1965).
10. S.M. Sze, VLSI Technology, McGraw-Hill Book Company, New York 1983.
11. J.P. Hirth and G.M. Pound, Condensation and Evaporation, Vol. 11 of Progress in Material Science, Ed. B. Chalmers, Pergamon Press, New York, 1963.
12. J.H. Holloman and D. Turnbull, in: Progress in Metal Physics, Vol.4, Ed. B. Chalmers, Pergamon Press, New York, 1953.
13. R.A. Sigsbee and G.M. Pound, Advan. Colloid Interface Sci. **1**, 335 (1967).

14. L. Ickert and H.G. Schneider, Wachstum einkristalliner Schichten, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983.
15. J.L. Kenty and J.P. Hirth, Surf. Sci. 15, 403 (1969).
16. J. Bloem and L.J. Gilling in: Current Topics in Materials Science, Vol.1, ed. by E. Kaldis, North-Holland, Amsterdam 1978.
17. H. Müller-Krumbhaar in: Current Topics in Materials Science, Vol. 1, ed. by E. Kaldis, North-Holland, Amsterdam 1978.
18. A. Milchev and J. Malinowski, Surf. Sci. 156, 36 (1985).
19. R.W. Vook, SPIE Vol. 346, Thin Film Technologies and Special Applications (1982).
20. E. Bauer, Z. Kristallographie 119, 372 und 395 (1958).
21. R. Kern in: Current Topics in Materials Science, Vol. 3, North-Holland Publishing Company, 1979, S. 153.
22. F.S. Frank and J.H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. A 198, 205 (1949), A 200, 125 (1949).
23. I.N. Stranski and L. Krastanov, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl IIb 146, 797 (1938).
24. M. Volmer and A. Weber, Z. Phys. Chem. 119, 277 (1926).
25. J.H. van der Merwe, Proc. Phys. Soc. London, Section A, 63, 616 (1950).
26. J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys. 34, 117 (1963).
27. W. Jesser and D. Wilsdorf, Phys. Stat. Solidi, 19, 95 (1967).
28. C.A.B. Ball and J.H. van der Merwe, Phys. Stat. Solidi, 38, 355 (1970).
29. J.H. van der Merwe, in: Single Crystal Films, ed. by Francombe and Sato, Pergamon Press, Oxford, 1964.

30. J.H. van der Merwe in: Basic Problems in Thin Film Physics, ed. by R. Niedermayer and H. Mayer, Van den Hoeck and Rupprecht, Göttingen, 1965.
31. J.H. van der Merwe in: Surfaces and Interfaces I, ed. by J.J. Burke, N.L. Reed and V. Weiß, Syracuse University Press, Syracuse, 1967.
32. J.H. van der Merwe, Surf. Sci. 31, 198 (1972).
33. J.H. van der Merwe in: Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 2, ed. by H. Herman, Academic Press, New York, 1973.
34. J.W. Matthews, IBM Res. Report RC 4266 (Nr. 19048), 1973.
35. J.C. Du Plessis and J.H. van der Merwe, Philos. Mag. 11, 43 (1965).
36. N.H. Fletcher, J. Appl. Phys. 35, 234 (1964).
37. C.F. Powell, J.H. Oxley and J.M. Blocher, Jr., Vapor Deposition, John Wiley & Sons, New York, 1966.
38. J.S. Vermaak and J.H. van der Merwe, Philos. Mag. 10, 785 (1964).
J.S. Vermaak and J.H. van der Merwe, Philos. Mag. 12, 453 (1965).
39. M. Lang, Diplomarbeit, Erlangen 1982.
40. Refrasil, SiO₂ Gewebe, Fa. Chemical and Insulating Co Ltd., Darlington, England.
41. Freundlicherweise vom Institut für Werkstoffwissenschaften II zur Verfügung gestellt.
42. R.W. Berry, P.M. Hall and M.T. Harris, Thin Film Technology, D. van Nostrand Company, New York 1968.
43. K.L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw Hill, New York 1969.

44. L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films, Chapman and Hall, London 1963.
45. M. Brenk, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1982.
46. P.H. Holloway: Adv. Electron. and Electron Phys. **54**, 241 (1980).
47. D.R. Brundle, Surface and Defect Properties of Solids, Vol. 1, Billing & Sons, London 1972.
48. L.A. Harris, J. Appl. Phys. **39**, 1419 (1968).
49. C.J. Davisson and L.H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705 (1927).
50. L. de Broglie, Phil. Mag. **47**, 446 (1924).
51. A. Fingerland in: Dynamische Interferenztheorie, ed. by O. Brümmer and H. Stephanik, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1976.
52. J.B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Academic Press, New York (1974).
53. M.A. van Hove, S.Y. Tong, Surface Crystallography by LEED, Springer Verlag (1979).
54. E. Lang, W. Grimm and K. Heinz, Surf. Sci. **117**, 169 (1982).
55. K. Heinz and G. Besold, Surf. Sci. **125**, 519 (1983).
56. K. Müller, Ber. Bunsen-Gesellschaft, in Vorbereitung.
57. J.W. May, Industr. Engineer. Chem. **57**, 19 (1965).
58. E. Bauer in: Interactions on Metal Surfaces, ed. by R. Gomer, Springer Verlag, Heidelberg, 1975.
59. E. Bauer and W. Dietzel in: Moderne Verfahren der Oberflächenanalyse, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
60. V.A. Phillips in: Modern Metallographic Techniques and Their Applications, John Wiley and Sons, New York, 1971.
61. E. Bauer in: Techniques of Metals Research, Vol. 2, ed. by R.F. Bunsah, Interscience Publishers, New York, 1969.

62. G.A. Somorjai in: Surf. Sci. IAEA, Wien 1975.
63. A. Fingerland and M. Tomásek in: Surf. Sci. IAEA, Wien, 1975.
64. J. Klöber and H.A. Schneider in: Handbuch der Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, ed. by O. Brümmer, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1979.
65. M.G. Lagally, Appl. Surf. Sci. **13**, 268 (1982).
66. P.J. Estrup and E.G. McRae, Surf. Sci. **25**, 1 (1971).
67. P.M. Marcus and F. Jona, Appl. Surf. Sci. **11/12**, 20 (1982).
68. R. Heckingbottom, Surf. Sci. **17**, 394 (1969).
69. T.M. Lu and M.G. Lagally in: Proceedings of the conference on determination of Surface Structure by LEED, ed. by P.M. Marcus, New York, 1983.
70. F. Jona, Surf. Sci. **8**, 478 (1967).
71. A.U. MacRae, Surf. Sci. **4**, 247 (1966).
72. F. Jona, P.M. Marcus and H.D. Shih in: Proceedings of the Conference on Determination of Surface Structure by LEED, ed. by P.M. Marcus, New York, 1983.
73. R.L. Park, J. Appl. Phys. **37**, 295 (1966).
74. M. Henzler, Surf. Sci. **19**, 159 (1970).
M. Henzler, Surf. Sci. **22**, 12 (1970).
75. K.D. Gronwald and M. Henzler, Surf. Sci. **117**, 180 (1982).
76. M. Henzler in: Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Topics in Current Physics **4**, ed. by H. Ibach, Springer-Verlag, Heidelberg, 1977.
77. M. Henzler, in: Festkörperprobleme XIX, ed. by J. Treusch, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1979.

78. M. Henzler, in: *Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices*, ed. by D.F. Nizzoli, K.H. Rieder and R.F. Willis, Springer-Verlag, Berlin, 1984, p. 14.
79. G.E. Rhead, *Surf. Sci.* **68**, 20 (1977).
80. J.E. Houston and R.L. Park, *Surf. Sci.* **21**, 209 (1970).
81. M. Henzler, *Appl. Phys.* **A34**, 205 (1984).
82. M. Henzler, *Surf. Sci.* **152/153**, 963 (1985).
83. M. Henzler, *Appl. Surf. Sci.* **11/12**, 450 (1982).
84. M. Henzler, *Surf. Sci.* **132**, 82 (1983).
85. M. Henzler, *Surf. Sci.* **73**, 240 (1978).
86. G. Schulze and M. Henzler, *Surf. Sci.* **73**, 553 (1978).
87. P.O. Hahn and M. Henzler, *J. Appl. Phys.* **52**, 4122 (1981).
88. N. Kasupke and M. Henzler, *Surf. Sci.* **92**, 407 (1980).
89. P.O. Hahn and M. Henzler, in: *Insulating Films on Semiconductors*, ed. by M. Schulz and G. Pensl.
90. M. Henzler, *Surf. Sci.* **36**, 109 (1973).
91. M. Henzler, *Appl. Phys.* **9**, 11 (1976).
92. K. Besocke and H. Wagner, *Surf. Sci.* **52**, 653 (1975).
93. M. Presicci and T.-M. Lu, *Surf. Sci.* **141**, 233 (1984).
94. L.K. Verheij, *Surf. Sci.* **114**, 667 (1982).
95. J.M. Pimply and T.M. Lu, *Surf. Sci.* **159**, 169 (1985).
96. P.O. Hahn, S. Yokohama and M. Henzler, *Surf. Sci.* **142**, 545 (1984).
97. J.B. Pendry in: *The Structure of Surfaces*, ed. by M.A. van Hove and S.Y. Tong, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
98. A. Adams, *Das Negativ*, Christian-Verlag, München, 1982.
99. W. Walther, *Fotografische Verfahren mit Silberhalogeniden*, VEB Fotokinaverlag Leipzig, 1983.

100. P. Auger, J. Phys. Radium **6**, 205 (1925).
101. M.P. Seah and W.A. Dench, Surf. and Interf. Analysis **1**, 2 (1979).
M.P. Seah, Vacuum **34**, 463 (1984).
102. D. Chattarji, The Theory of Auger Transitions, Academic Press, London, 1976.
103. K. Müller in: Springer Tracts in Modern Physics Vol. 77, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
104. R. Weißmann and K. Müller, Surf. Sci. Rep. **105**, 251 (1981).
105. D.E. Ramaker in: Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV, ed. by R. Vanselow and R. Howe, Springer-Verlag, Heidelberg, 1982.
106. J.C. Fuggle in: Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications, Vol. 4, ed. by C.R. Brundle and A.D. Baker, Academic Press, New York, 1982.
107. H.H. Madden, J. Vac. Sci. Technol. **18**, 677 (1981).
108. M. Thompson, M.D. Baker, A. Christie and J.F. Tyson, Auger Electron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1985.
109. M. Klaua in: Handbuch der Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, ed. by O. Brümmer, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1979.
110. H.E. Rhead, M.-G. Barthes and C. Argile, Thin Solid Films **82**, 201 (1981).
111. T.E. Gallon, Surf. Sci. **17**, 486 (1969).
112. C. Argile and G.E. Rhead, Surf. Sci. **53**, 659 (1975).
113. B.F. Usher, Appl. Surf. Sci. **22,23**, 506 (1985).
114. F.C.M.J.M. van Delft and B.E. Nieuwenhuys, Thin Solid Films **123**, 333 (1985).

115. F.C.M.J.M. van Delft, A.D. van Langeveld and B.E. Nieuwenhuys, Surf. Sci. 152, 270 (1985).
116. J.A. Venables, J. Derrien and A.P. Janssen, Surf. Sci. 95, 411 (1980).
117. J.E. Rowe, H. Froitzheim and H. Ibach, Surf. Sci. 48, 44 (1975).
118. W. Mönch and P.P. Auer, J. Vac. Sci. Tech. 15, 1230 (1978).
119. J.J. Lander, G.W. Gobeli and J. Morrison, J. Appl. Phys. 34, 2298 (1963).
120. M.B. Webb, Bull. Am. Phys. Soc., SII, 26, 295 (1981).
121. J.J. Lander, Surf. Sci. 1, 125 (1964).
122. J.V. Florio and W.D. Robertson, Surf. Sci. 22, 459 (1970).
123. W. Mönch, Surf. Sci. 86, 672 (1979).
124. J.J. Lander and J. Morrison, J. Appl. Phys. 34, 1403 (1963).
125. W.A. Harrison, Surf. Sci. 55, 126 (1976).
126. J.D. Levine, P. Mark and S.H. McFarlane, J. Vac. Sci. Tech. 14, 878 (1977).
127. P. Mark, L.D. Levine and S.H. McFarlane, Phys. Rev. Lett. 38, 1408 (1977).
128. J.D. Levine, S.H. McFarlane and P. Mark, Phys. Rev. B 16, 5415 (1977).
129. D.J. Chadi, Surf. Sci. 99, 1 (1980).
130. E.G. McRae, Surf. Sci. 124, 106 (1983).
131. W. Fischer, H. Geiger, P. Rudolf and P. Wißmann, Appl. Phys. 13, 245 (1977).
132. E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan and J.M. Layet, Surf. Sci. 154, 267 (1985).

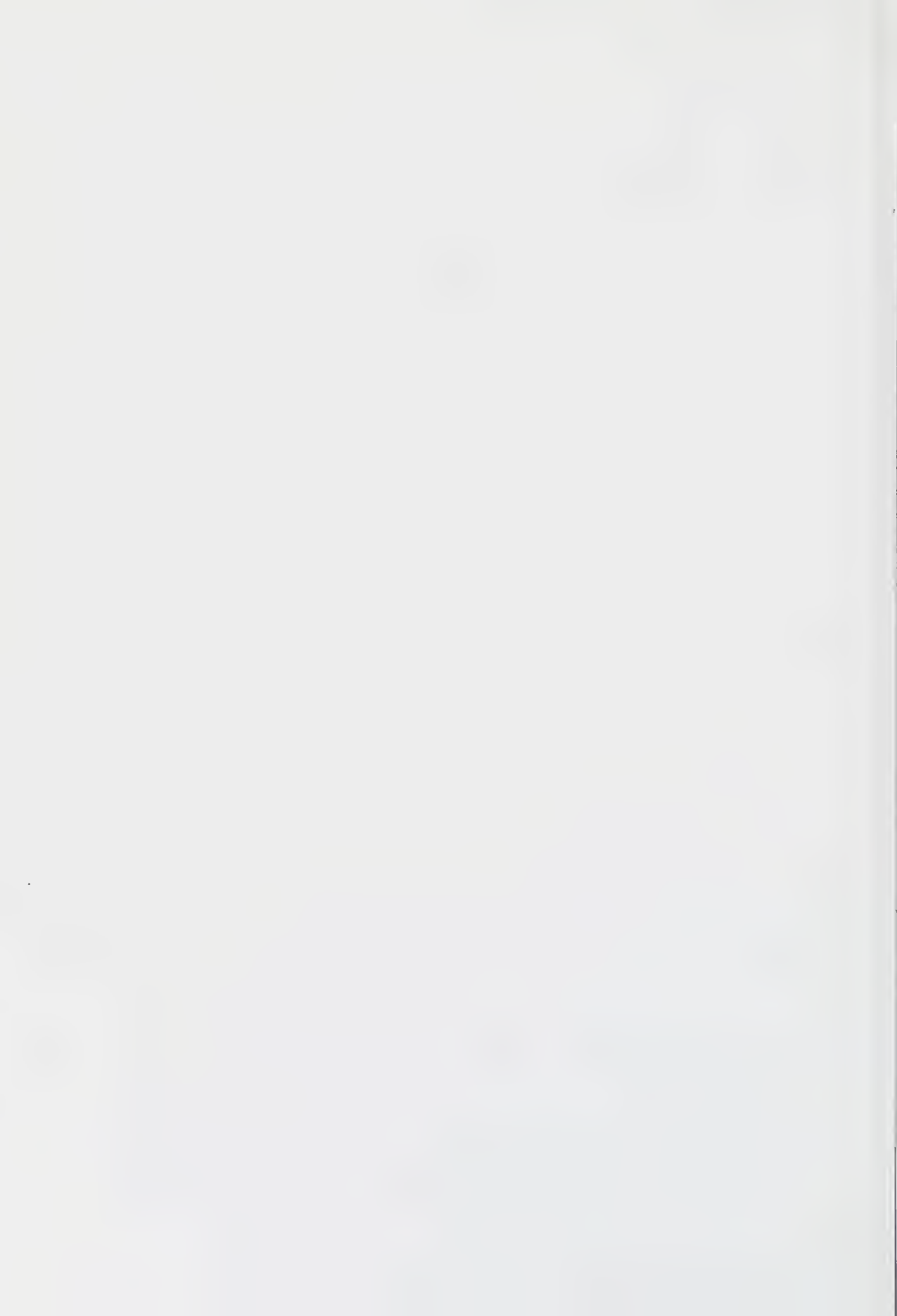
133. P.W. Palmberg, G.E. Reach, R.E. Weber and N.C. MacDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Inc. (1976).
134. L.H. Jenkins and M.F. Chung, Surf. Sci. **24**, 125 (1971).
135. R. Gebhardt, unveröffentlicht.
136. F. Jona, IBM J. Res. Develop. **9**, 375 (1965).
137. B.Z. Olshanetskii and A.A. Shklyaev, Surf. Sci. **67**, 581 (1977).
138. K.A.R. Mitchell, Surf. Sci. **64**, 797 (1977).
139. T.Sakurai, K.C. Pandey and H.D. Hagstrum, Phys. Letters **56A**, 204 (1976).
140. R.E. Schlier and H.E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).
141. F. Jona, H.D. Shih, A. Ignatiev, D.W. Jepsen and P.M. Marcus, J. Phys. C (Solid State Phys.) **10**, L 67 (1977).
142. A. Ignatiev, F. Jona, M. Debe, D.E. Johnson, S.J. White and D.P. Woodruff, J. Phys. C (Solid State Phys.) **10**, 1109 (1977).
143. M.P. Seah, Surf. Sci. **17**, 181 (1969).
144. M.J. Cardillo and G.E. Becker, Phys. Rev. Letters **40**, 1148 (1978).
145. B.Z. Olshanetskii, A.V. RzhanoV and F.L. Edelman, Soviet Phys. Semiconductors **7**, 1538 (1974).
146. R. Seiwatz, Surf. Sci. **2**, 473 (1964).
147. R.E. Schlier and H.E. Farnsworth in Semiconductor Surface Physics (Univ. Pennsylvania Press).
148. J.C. Phillips, Surf. Sci. **34**, 459 (1973).
149. J.D. Levine, Surf. Sci. **34**, 90 (1973).

150. J.A. Appelbaum and D.R. Hamann, Surf. Sci. **74**, 21 (1978).
151. D.J. Chadi, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1290 (1979).
152. D.E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 492 (1980).
153. M.P. Seah, Surf. Sci. **17**, 181 (1969).
154. M. Hanbücken and J.J. Metois, Surf. Sci. **162**, 622 (1985).
155. L.J. Gilling and W.J.P. van Enckevort, Surf. Sci. **161**, 567 (1985).
156. E.M. Wise, Gold - Recovery, Properties and Applications, D. van Nostrand, New York, 1964.
157. L. Vegard and H. Dale, Z. Kristallogr. **67**, 148 (1928).
158. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer Verlag Berlin 1971.
159. R.F. Sippel, Phys. Rev. **115**, 1441 (1959).
160. A. Chatterjee and D.J. Fabian, Acta Metall. **17**, 1141 (1969).
161. D.B. Butrymowicz, J.R. Manning and M.E. Read, J. Phys. Chem. Ref. Data, **3**, No. 527 (1974).
162. A. Hiraki, Surf. Sci. Rep. **3**, 357 (1984).
163. I.P. Batra and S. Ciraci, IBM Res. Report RJ 4255 (Nr. 46693), 1984.
164. L.J. Brillson, Surf. Sci. Rep. **2**, 123 (1982).
165. A. Hiraki and E. Lugujo, J. Vac. Sci. Technol. **9**, 155 (1971).
166. N.G. Dhere and C. de A. Loral, Thin Solid Films **81**, 213 (1981).
167. A.G. Schrott and J.M. Blakely, Surf. Sci. **150**, L77 (1985).
168. M.A. Kaneev, A.I. Koifman and O.R. Niyazova, Phys. Stat. Sol. **18**, K49 (1973).
169. A. Hiraki, E. Lugujo, M.-A. Nicolet and J.W. Mayer, Phys. Stat. Sol. **7**, 401 (1971).

- 170. W. Fischer, Dissertation, Erlangen 1976.
- 171. A.K. Green and E. Bauer, J. Appl. Phys. **47**, 1284 (1976).
- 172. K. Nakashima, M. Iwami and A. Hiraki, Thin Solid Films **25**, 423 (1975).
- 173. Y. Yabuuchi, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa, Surf. Sci. **131**, L412 (1983).
- 174. A. Cros, J. Derrien, C. Mouttet, J.P. Gaspard, P. Lambin and F. Salvan, J. Phys. **41**, C8-795 (1980).
- 175. C. Calandra, O. Bisi and G. Ottavians, Surf. Sci. Rep. **5,6**, 271 (1984).
- 176. G. Le Lay, G. Quentel, J.P. Faurie and A. Masson, Thin Solid Films **35**, 273 (1976).
G. Le Lay, G. Quentel, J.P. Faurie and A. Masson, Thin Solid Films **35**, 289 (1976).
- 177. W. Haidinger and S.C. Barnes, Surf. Sci. **20**, 313 (1970).
- 178. F. Salvan, H. Fuchs, A. Baratoff and G. Binnig, Surf. Sci. **162**, 634 (1985).
- 179. A.K. Green and E. Bauer, Surf. Sci. **103**, L127 (1981).
- 180. P. Hahn, J. Clabes and M. Henzler, J. Appl. Phys. **51**, 2079 (1980).
- 181. K.-H. Häupl, Dissertation, Erlangen 1984.
- 182. E. Bauer and H. Poppa, Thin Solid Films **12**, 167 (1972).
- 183. R.W. Vook and J.E. Macur, Thin Solid Films **32**, 199 (1976).
- 184. J.E. Macur and R.W. Vook, Thin Solid Films **66**, 311 (1980).
- 185. K. Nakashima, M. Iwami and A. Hiraki, Thin Solid Films **25**, 423 (1975).
- 186. H. Lipson and W.S. Michael, J. Appl. Cryst. **7**, 577 (1974).
- 187. A. Munitz and Y. Komem, Thin Solid Films **66**, 371 (1980).

188. R.W. Vook, C.T. Horng and J.E. Macur, J. Cryst. Growth **31**, 353 (1975).
189. J.E. Macur and R.W. Vook, in C.J. Arceneaux (ed.), Proc. 32nd Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America, Baton Rouge, L., 1974, p. 482.
190. W.A. Jesser and J.W. Matthews, Philos. Mag. **17**, 595 (1968).
191. J.W. Matthews, Philos. Mag. **13**, 1207 (1966).
192. T.M. Buck, in: Chem. and Phys. of Solid Surfaces IV, Springer Verlag 1982, Kap. 18, S. 456.
193. C.T. Horng and R.W. Vook, in: 32nd Annual Meeting of EMSA, Baton Rouge, L., 1974, S, 480.
194. R.-S. Li, T. Koshikawa and K. Goto, Surf. Sci. **129**, 192 (1983).
195. M.J. Sparnaay and G.E. Thomas, Surf. Sci. **135**, 184 (1983).
196. D.W. Pashley, J. of the Inst. of Metal, **87**, 419 (1958).
197. P.W. Palmberg and T.N. Rhodin, J. Appl. Phys. **39**, 2425 (1968).
198. M. Gillet, J.M. Guglielmacci, S. Benhanda and T. Pech, Appl. Surf. Sci. **24**, 1 (1985).
199. D.M. Zehner and J.F. Wendelken, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surf., Vienna 1977, p. 517.
200. W. Fischer and P. Wißmann, Z. Naturforsch. **31a**, 183 (1976).
201. D.W. Pashley in: Progress in Surf. Sci., Academic Press, 1971.
202. E.J. van Loenen, M. Iwami, R.M. Tromp and J.F. van der Veen, Surf. Sci. **137**, 1 (1984).
203. K. Spiegel, Surf. Sci. **7**, 125 (1967).
204. F. Wehking, H. Beckermann and R. Niedermayer, Surf. Sci. **71**, 364 (1978).
205. F. Houzay, G.M. Guichar, A. Cros, F. Salvan, R. Pinchaux and J. Derrien, Surf. Sci. **124**, L1 (1983).

- 206. R. Anton, K. Häupl, P. Rudolf and P. Wißmann, Z. Naturfor., eingereicht.
- 207. V.D. Vankar and R.W. Vook, Surf. Sci. **131**, 463 (1983).
- 208. G.N. Burland and P.J. Dobson, Thin Solid Films **75**, 383 (1981).
- 209. J. Angilello, F. d'Heurle, S. Peterson and A. Segmüller, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 471 (1980).
- 210. R.M. Tromp, E.J. van Loenen, M. Iwami, R.G. Smeenk, F. Saris, F. Nava and G. Ottaviani, Surf. Sci. **124**, 1 (1983).



Lebenslauf

Monika Gertrud Maria Lang

23. Januar 1956	geboren in Forchheim als Tochter von Helmut Lang und seiner Ehefrau Emilie Lang, geb. Fremer
Sept. 1962 - Juli 1966	Volksschule in Forchheim
Sept. 1966 - Mai 1975	Neusprachliches Gymnasium in Forchheim
Oktober 1975	Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen
Mai 1979	Diplom-Chemiker Vorprüfung
November 1981	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Dez. 1981 - Sept. 1982	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann
Oktober 1982	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann
seit November 1983	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie II

